

Title	遍歴電子磁性
Author(s)	益田, 義賀
Citation	物性研究 (1985), 44(3): 517-553
Issue Date	1985-06-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91581">http://hdl.handle.net/2433/91581</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

---

講義ノート

---

遍歴電子磁性

名大・理 益 田 義 賀

(1985年4月2日受理)

序

- §1 金属強磁性研究の発展
- §2 遍歴電子の強磁性理論
- §3 スピンのゆらぎのSCR理論
- §4 外部磁場が存在する場合へのSCR理論の拡張
- §5 弱い強磁性金属における核磁気共鳴
- §6 核磁気緩和
- §7 スピンのゆらぎによる比熱
- §8 スピンのゆらぎによる電気抵抗
- §9 弱い反強磁性金属における場合
- §10 弱い反強磁性金属の比熱
- §11 SCR理論に対する反論 — 磁気体積効果
- §12 キュリー温度 $T_C$ のNi濃度依存性

まとめ

文献

序

金属強磁性を遍歴モデルと局在モデルのどちらで記述するのが正しいかという論争は、40年あまりも続いているにもかかわらず、現在まだ全面的な解決には至っていない。しかしスピンのゆらぎの理論の最近の成果である自己無撞着繰り込み理論 (Self-Consistent Renormali-

---

MASUDA, Yoshika

記録：京大・理 物理 井上 晃，広井政彦

zation Theory) すなわち SCR 理論は、従来の静的動的ハートリー・フォック近似の困難に一つの解決の道を与えたようである。

## § 1 金属強磁性研究の発展

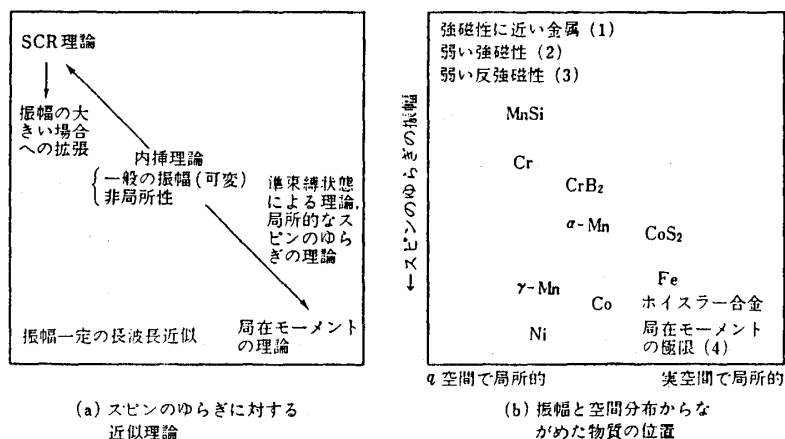
歴史的には磁性の研究は量子力学の進歩とともに盛んになり、その主流には Heisenberg による局在磁気モーメントの描像にもとづくものと、固体中の電子のバンド理論にもとづくものがある。初期の段階では、磁気モーメントをもつ原子間に働く量子力学的な交換相互作用を強磁性発生の原因と考える、いわゆる局在電子モデル(ハイゼンベルク・モデル) が主流であった。しかしこの理論はその後、金属よりもむしろ絶縁体化合物の磁性を記述するのに正しいモデルであることが明らかになり、一般的なスピン・ハミルトニアンにと発展した。

一方、もう一つの研究の流れであるバンド理論の展開は、現在でも固体論の主流になっている。そもそもバンド理論の出発点は 1930 年代の Slater の Ni の理論であって、その後 Stoner や Mott によってバンド理論にもとづく強磁性理論が展開された。有限温度のハートリー・フォック近似は最初 Stoner によって取り扱われたのでストナー理論と呼ばれている。これら局在モデルと遍歴モデルとは互いに対立するモデルのように見え、どちらが鉄属強磁性金属の磁性を正しく記述するかという問題は、最近に至るまで激しい論争の焦点であった。その原因は両者それぞれに都合のよい実験事実がたくさんあって、どちらか一方だけでは完全に説明することができないからである。

以前から遷移金属の d 電子は遍歴電子であると考えられてきた。(実験的証拠の一つとして 1960 年代のフェルミ面の観測がある。) しかし、それにもかかわらず多くの実験の解釈に局在電子モデルが使われているのは、遍歴電子モデルにもとづく理論が不完全であるのが理由ではないかと思われた。つまり、これまでの遍歴電子モデルに用いられてきたのは静的あるいは動的なハートリー・フォック近似であるが、この近似で強磁性金属の熱力学的性質を支配しているのは、平均場の中を自由に動き回る電子や正孔の励起である。しかし、実際に支配的な働きをしているのは、ハートリー・フォック近似では省略されている集団運動的なスピン密度のゆらぎなのではないかという考え方がでてきたのである。

このスピン密度のゆらぎは、物質によって異なっている。たとえば、 $\text{ZrZn}_2$ ,  $\text{Sc}_3\text{In}$  のような弱い強磁性体の場合には、スピン密度のフーリエ成分のうちの長波長成分が優勢であるのに対し、強い強磁性体の場合にはスピン密度のゆらぎが、あたかも原子の位置にある局在モーメントの集団のようにふるまうと考えられる。すなわち、弱い強磁性ではスピンのゆらぎの長波長成分を強調した近似を、強い強磁性では局在性を強調した近似を行えば、一見対立するか

のように見える二つのモデルを一つの描像に統一できるものと思われる。(図1参照) この金

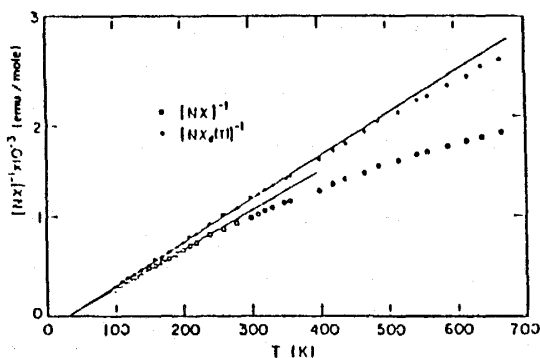


強磁性、反強磁性のスピンのゆらぎに対する近似理論 (a) と、スピンのゆらぎの振幅と空間分布からながめた物質の位置

- (1) Pd, Sc, TiBe<sub>2</sub>, YCo<sub>2</sub> (3)  $\beta$ -Mn, Cr, V<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, ……  
 (2) Sc<sub>3</sub>In, ZrZn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Al, Ni-Pt, …… (4) 絶縁体磁性化合物, 4f 金属, ……

図 1

属磁性の問題をスピン密度のゆらぎの問題として取り扱う立場の根拠の一つに、次のような実験事実がある。すなわち、これまで、キュリー温度以上の磁化率がキュリー・ワイス則に従うのは、局在モーメントが存在するためと考えられてきたのであるが、このキュリー・ワイス則が局在モーメントとは逆の極限である弱い強磁性金属の場合にも観測されたのである。(図2参照) これによって局在モーメントの存在とキュリー・ワイス則とは、必ずしも対応しないことが明らかになった。また一般に、磁化率がキュリー・ワイス則に従っても、局在モーメントの存在を仮定してキュリー定数から求めた有効モーメントの値  $P_c$  と、飽和磁化の値  $P_s$  とは必ずしも一致しない。特に弱い強磁性体では、絶対零度における飽和磁化がきわめて小さいので  $P_c/P_s$  は 1 よりはるかに大きくなる。それゆえ、これらの金属の示すキュリー・ワイス則は、必ずしも局在モーメントによるとは考えられない。



$[N\chi(T)]^{-1}$  と  $[N\chi_d(T)]^{-1} = [N\chi(T) - 0.155 \times 10^{-3}]^{-1}$  の温度依存性。N はアボガドロ数。

図 2

## § 2 遍歴電子の強磁性理論

遍歴電子の強磁性理論は、バンド理論にその基礎をおいている。遷移金属のバンド理論は最

近とくに進歩して、低温で観測されたフェルミ面をかなりよく再現できるようになった。また金属合金の磁性に関しても実験結果をよく説明している。これらの事実は、ハートリー・フォック近似が低温や基底状態において、よい近似であることを示している。

遍歴電子の強磁性理論の発端となったストーナー理論では、ハートリー・フォック近似によって熱平衡状態における静的な物理量を取り扱っている。この理論では、電子間の相互作用を一樣な磁化に比例する静的な分子場の形で取り入れ、すべての電子に対してこの分子場は共通であると仮定して、その比例定数をパラメタとして、磁化の大きさを自己無撞着になるようにして求めている。したがってこの理論には、電子相関の効果は入っているけれども、現象論的なものにすぎない。本来は多体効果を取り入れるべきなのである。

ハートリー・フォック近似は、 $T_c$ 以上で一般に観測されるキュリー・ワイス磁化率を説明できないことから、有限温度では不充分であることがわかる。

そこでハートリー・フォック近似にスピンのゆらぎの効果を取り入れて、静的ハートリー・フォック近似を動的に拡張した動的ハートリー・フォック近似またはRPAを用いることにすればよいようであるが、このハートリー・フォック-RPAにより説明できる事柄も低温の性質に限られる。

RPA理論は静的な極限としてハートリー・フォック近似を含んでいる。しかしRPAは、ハートリー・フォック平衡状態近傍のスピンのゆらぎの異なる波動成分間の相互作用、すなわちモード・モード結合 (mode-mode coupling) を無視した近似であって、平衡状態における静的物理量はハートリー・フォック近似のままに残されている。したがってこれを改良するにはモード・モード結合を取り入れることが必要である。

ところで、スピンのゆらぎを古典的にとり扱ったのはMurata-Doniachである。この理論は古典的だから比較的高温の近似で、 $T < T_c$ においては正しい結果を与えない。しかしスピンのゆらぎとモード・モード結合の重要性を物理的に示した点で有意義であった。

ついでMoriyaとKawabataは、スピンのゆらぎの効果を自己無撞着に平衡状態に繰り込み、新しい平衡状態とその平衡状態におけるスピンのゆらぎを自己無撞着に決める量子統計力学的理論、すなわちSCR理論を展開した。彼らは、このSCR理論により遍歴電子系の磁性を記述し、スピンのゆらぎの効果が主要な役割を演じていることを明らかに示したのである。Murata-Doniach理論は、SCR理論において高温近似 (静的近似) と、波数に関する切断を行ったものと同様である。

### § 3 スピンのゆらぎのSCR理論

スピンのゆらぎのSCR理論は、弱い強磁性、反強磁性の極限では最も正しい理論であると思われる。なぜならこの極限で主要な役割を演ずるスピンのゆらぎの成分は波数空間の比較的狭い範囲に存在しているので、ゆらぎのモード間、すなわち異なる  $q$  成分間の相互作用を考えるさいに、波数空間の局所的な範囲だけを取り入れればよいからであり、またスピンのゆらぎの振幅が小さいので、展開が可能になるからである。

まず強磁性の場合について考える。tight binding近似を用い、取り扱いを簡単にするためにバンドの縮退を無視し、ハバード・モデルとよばれているハミルトニアンを用いる：

$$H = H_0 + H'(I), \quad (3-1)$$

$$H_0 = \sum_{\sigma} \sum_{j,l} t_{jl} a_{j\sigma}^* a_{l\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_k \epsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^* a_{k\sigma}, \quad (3-2)$$

$$H'(I) = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} = I \sum_q \sum_k \sum_k' a_{k+q\uparrow}^* a_{k'-q\downarrow}^* a_{k'\downarrow} a_{k\uparrow}. \quad (3-3)$$

ただし、 $j, l$  は格子点、 $k, q$  は波動ベクトル、 $\sigma$  はスピン、 $a_{j\sigma}, a_{k\sigma}$  はそれぞれ局在状態（ワニエ状態）とブロッホ状態にある電子に対する消滅演算子、 $t_{jl}$  はワニエ関数によるエネルギーマトリックス、 $U$  は原子内クーロン積分である。交換相互作用は局所的であるとしてブロッホ電子間の相互作用定数  $I$  は原子内のみを仮定する。原子数を  $N_0$  とすると  $U = N_0 I$  である。ストーナー理論はこのハミルトニアンを用いてハートリー・フォック近似を行い、 $U$  をパラメータとすることと同等である。ハバード・モデルを使うと、 $I$  は波数によらず一定である。スピン  $\sigma$  を持つ電子の数を  $N_{\sigma}$  とすると磁化  $M$  は、

$$M = N_{\downarrow} - N_{\uparrow} = \sum_k (n_{k\downarrow} - n_{k\uparrow}). \quad (3-4)$$

電子の総数  $N$  は

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = \sum_k (n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow}). \quad (3-5)$$

いま、磁化  $M$  を独立変数とする自由エネルギーを  $F(M, T)$  とする。また、ハートリー・フォック近似で求めた自由エネルギーを  $F_{\text{HF}}(M, T)$  としてこれに対してスピンのゆらぎの補正を入れて、

$$F(M, T) = F_{\text{HF}}(M, T) + \Delta F(M, T) \quad (3-6)$$

$\Delta F(M, T)$  をスピンのゆらぎで表現するために, RPA 動的磁化率を用いて

$$\Delta F(M, T) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\omega}{2k_B T}\right) \text{Im} \int_0^I dI \sum_q [\chi_{\text{MI}}^{++}(q, \omega) - \chi_{\text{M0}}^{++}(q, \omega)], \quad (3-7)$$

$$= -k_B T \sum_m \sum_q \int_0^I dI [\chi_{\text{MI}}^{++}(q, i\omega_m) - \chi_{\text{M0}}^{++}(q, i\omega_m)] \quad (3-8)$$

と書く。ただし,  $\chi_{\text{MI}}^{++}(q, \omega)$  は  $M, I$  の値を指定した時の動的磁化率で, 平衡磁化  $M$  を与えるような外部磁場

$$H_I(M) = \partial F(M, T; I) / \partial M \quad (3-9)$$

のもとにおける横磁化率に等しい。また  $\omega_m = 2m\pi k_B T$  ( $m$  は整数) である。ハバード・ハミルトニアンをとる限りこれらの式は正しい。

既約磁化率  $\bar{\chi}_{\text{MI}}(q, \omega)$  を用いて,

$$\begin{aligned} \chi_{\text{MI}}(q, \omega) &= \bar{\chi}_{\text{MI}}(q, \omega) / [1 - I \bar{\chi}_{\text{MI}}(q, \omega)] \\ &= \chi_{\text{M0}}(q, \omega) / [1 - I \chi_{\text{M0}}(q, \omega) + \lambda_{\text{MI}}(q, \omega)] \end{aligned} \quad (3-10)$$

のように  $\lambda_{\text{MI}}(q, \omega)$  を定義し, これを動的磁化率の自己無撞着性が破れない範囲で近似して用いる。 $\bar{\chi}$  や  $\lambda$  の計算は一般には複雑であるが, 長波長近似を使うと簡単になる。

外部磁場  $H$  が存在する場合には, 次の式が成り立つ:

$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = \frac{\partial F_0(M, T)}{\partial M} - 2IM + \frac{\partial \Delta F(M, T)}{\partial M} - 2H = 0, \quad (3-11)$$

$$\frac{1}{\chi_{\text{MI}}^{++}(0, 0)} = \left( \frac{\partial^2 F(M, T)}{\partial M^2} \right)_{M=0} = \frac{1 + \lambda_{\text{MI}}(0, 0)}{\chi_{\text{M0}}^{++}(0, 0)} - I = \frac{H}{M}. \quad (3-12)$$

静的極限をとり, 長波長近似をすると

$$\lambda_{\text{MI}}(q, \omega) \rightarrow \lambda_{\text{MI}}(0, 0) = \lambda_{\text{MI}} \text{ (定数)} \quad (3-13)$$

が成り立つ。

$\lambda$  は実はスピンのゆらぎの振幅の 4 次の項であるから, 弱い強磁性の極限において

$$\lambda_{\text{MI}} \ll I\chi_{\text{M0}}^{\pm}(0, 0) \sim 1 \quad (3-14)$$

が成り立つ。(3-10)式を用いて(3-8)式の積分を実行するさいに $\chi_{\text{M0}}^{\pm}$ に比べて $\partial\lambda/\partial I$ を無視すると

$$\Delta F = k_{\text{B}}T \sum_m \sum_q \{ \ln [1 - I\chi_{\text{M0}}^{\pm}(q, i\omega_m) + \lambda_{\text{MI}}] + I\chi_{\text{M0}}^{\pm}(q, i\omega_m) \}. \quad (3-15)$$

これにより、静的、動的磁化率や熱力学的諸量を求めるには若干の近似を行って $M$ ,  $\lambda_{\text{MI}}$ に対する式(3-11, 12)を解けばよい。電子ガス・モデルを用いた計算でも、弱い強磁性金属に対して、定性的に正しい結果が得られた。

さて、弱い強磁性の極限においては、スピンのゆらぎの成分のうち $q$ の小さい成分からの寄与が大きく、 $M$ ,  $q$ ,  $\omega/q$ の小さい値に対して $\chi_{\text{M0}}(q, \omega)$ を展開することができる：

$$\begin{aligned} \chi_{\text{M0}}(q, \omega)/\chi_{00}(0, 0) \\ = 1 - Aq^2 - B_1(\omega/q)^2 + iC(\omega/q) + H[D_1(\omega/q^2) + \dots] \\ - \frac{1}{2}H^2[F_1 + F_2(\omega/q^2)^2 + F_3q^2 + \dots - iG(\omega/q) + \dots]. \end{aligned} \quad (3-16)$$

ここで $H$ は先に定義した $H_I(M)$ である。 $A$ ,  $B_1$ ,  $C$ などの係数はフェルミ面のまわりのバンド構造から計算できるが、ここでは電子ガス・モデルを用いて計算して、 $\omega$ ,  $q$ をそれぞれ $\varepsilon_{\text{F}}$ ,  $k_{\text{F}}$ の単位で表して

$$\begin{aligned} A = 1/12, \quad B_1 = 1/4, \quad C = \pi/4, \quad D_1 = 1/2, \quad F_1 = 1/3 \\ F_2 = 1/2 \end{aligned} \quad (3-17)$$

などとなる。

$T > T_c$ ,  $H = 0$ の場合について、一様磁化率 $\chi$ と動的磁化率を具体的に計算すると

$$\chi_0/\chi = 1 - \alpha + \chi_0(\partial^2 \Delta F / \partial M^2)_{M=0}, \quad (3-18)$$

$$\frac{\chi(q, \omega)}{\chi_0} = \frac{f_0(q, \omega)}{1 - \alpha f_0(q, \omega) + \lambda} = \frac{f_0(q, \omega)}{\alpha [\delta + 1 - f_0(q, \omega)]} \quad (3-19)$$

となる。ただし、 $\chi_0$ ,  $\alpha$ ,  $f_{\text{M}}(q, \omega)$ は以下のような意味をもっている：

$$\chi_0 = \chi_{00}(0, 0), \quad \alpha = 2I\chi_0, \quad f_{\text{M}}(q, \omega) = \chi_{\text{M0}}(q, \omega)/\chi_0. \quad (3-20)$$



動的磁化率は、等方的であるから、(3-19)式で与えた  $\chi(q, \omega)/\chi_0$  は静的近似で長波長の極限において (3-18) 式に一致しなければならない。したがって、

$$\left. \begin{aligned} \chi_0/\chi &= \alpha\delta = 1 - \alpha + \lambda, \\ \lambda(T, \delta) &= \chi_0(\partial^2 \Delta F / \partial M^2)_{M=0} \end{aligned} \right\} \quad (3-21)$$

SCR理論により (3-16) 式と (3-21) 式を用いて計算した弱い強磁性体の磁化率は近似的にキュリー・ワイス則に従う。実験は  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  系が Beille et al,  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Zn}_2$ ,  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Zn}_2$  が Ogawa によってなされ、SCR理論とよくあう。

$\lambda$  の式を計算すると、スピンの零点運動からの寄与と温度依存性を示す寄与との和で与えられる。 $\lambda(T, 0) \propto T^{4/3}$  であるから  $\delta=0$  とおいた場合のキュリー温度  $T_c$  は

$$T_c = \left\{ \pi(\alpha(0)-1)/2\Gamma_1 \zeta\left(\frac{4}{3}\right) \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \right\}^{3/4}, \quad (3-22)$$

$$\Gamma_1 = (\pi/3\sqrt{3})(C/A)^{1/3} \alpha[(F_1/A) - (2/3)(D_1/C)^2] \quad (3-23)$$

で与えられる。これに対しストーナー理論では

$$T_c^{\text{HF}} \propto (\alpha-1)^{1/2} \quad (3-24)$$

である。実験では、Beilleらが  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  系では  $T_c \propto (\alpha-1)^{0.7}$ , Satoが  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Al}$  系では、 $T_c \propto (\alpha-1)^{0.75}$  という結果を得ている。

また、磁化  $M(T)$  は  $T_c$  近傍で SCR理論では

$$M(T) \propto (T_c^{4/3} - T^{4/3})^{1/2} \quad (3-25)$$

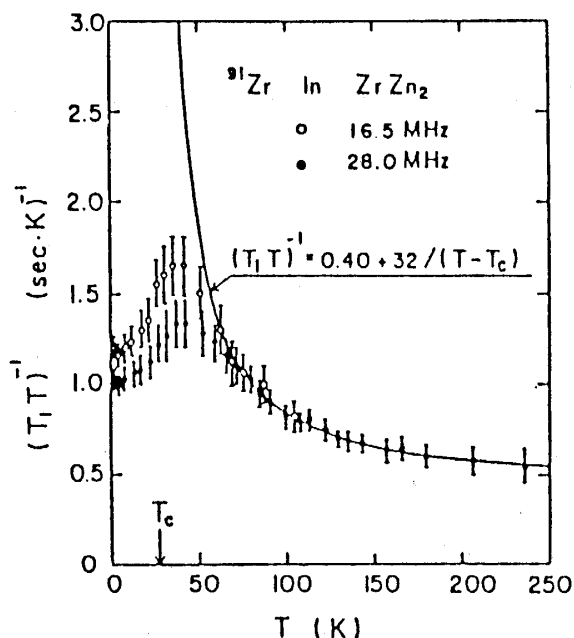
であるが、ストーナー理論では

$$M(T) \propto (T_c^2 - T^2) \quad (3-26)$$

である。実験は Takeuchi, Masuda が  $\text{Sc}_3\text{In}$ , Sasakura, Suzuki, Masuda が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  について行い、その結果は (3-25) 式とよく一致している。

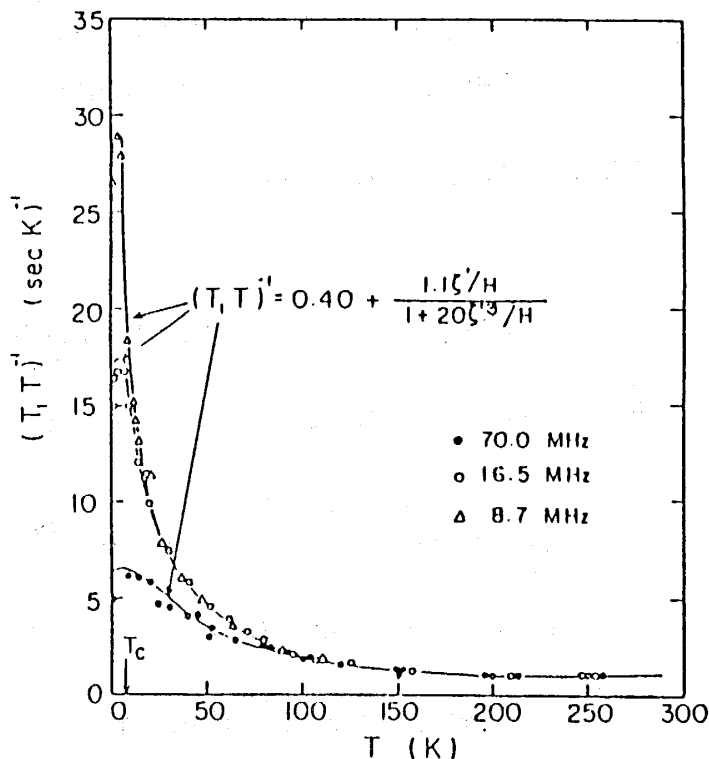
#### § 4 外部磁場が存在する場合への SCR理論の拡張

スピンのゆらぎの効果が最も顕著にはねかえるのは、核スピン-格子緩和時間  $T_1$  と思われる。図3に示すように、SCR理論で計算した  $1/T_1$  曲線は  $T_c$  で発散している。しかし、実験



$\text{ZrZn}_2$  の  $^{91}\text{Zr}$  NMR の  $T_1$  の温度依存性。  $T_c = 28\text{K}$  は磁化測定よりきめる。 16.5 MHz, 28.0 MHz に対する磁場依存性を示す。

図 3 (a)



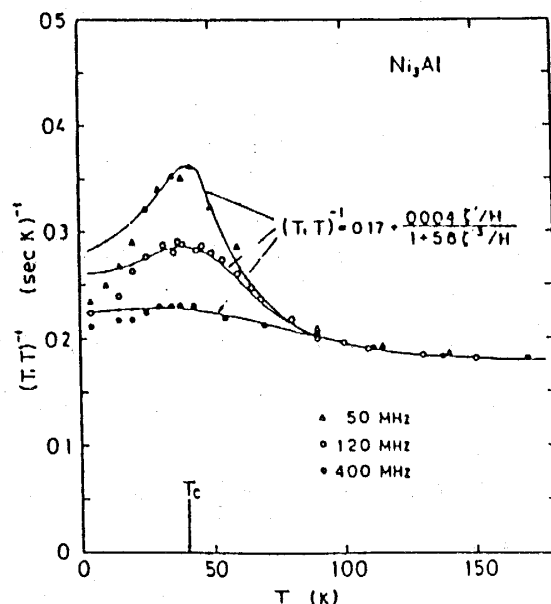
$\text{Sc}_3\text{In}$  の  $^{45}\text{Sc}$  NMR の  $T_1$  の温度依存性。  $T_c = 6\text{K}$  は磁化測定より決定。 70.0, 16.5, 8.7 MHz に対する磁場依存性を示す実線は計算値。

図 3 (b)

事実は  $T_c$  で最大になるが有限である。もし、スピンのゆらぎが  $T_1$  にきいているとすれば、その効果は磁場によって抑えられる。実験は磁場をかけて行われるので、  $1/T_1$  は発散しないと考えられる。従って、今までの取り扱いを有限磁場下におきなす必要がある。

(3-10) 式の自己無撞着の要請は、磁場があるときは、変わる。長波長、静的近似では  $\chi_{\text{MI}}^{++}(0, 0) = \chi$  になるように  $\lambda$  を決めた。  $\chi$  は  $F(M, T)$  から次のように計算される。

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - I\chi_{00}^{++}(0, 0) + \lambda_{0I}(0, 0) \\ = \frac{\chi_0}{\chi}, \quad (T > T_c) \end{array} \right. \quad (4-1)$$



$\text{Ni}_3\text{Al}$  の  $^{27}\text{Al}$  の  $T_1$  の温度依存性。 5.0, 12.0, 40.0 MHz に対する磁場依存性を示す実線は計算値。

図 3 (c)

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - I\chi_{M0}^{-+}(0, 0) + \lambda_{MI}(0, 0) = 0. \quad (T < T_c) \\ (\chi_0 \text{ は相互作用 } I=0 \text{ のときの磁化率}) \end{array} \right. \quad (4-2)$$

磁場が存在するときは、静的磁化率は  $\chi_{\perp} = M(H)/H$  で与えられるから、自己無撞着の条件は、

$$1 - I\chi_{M0}^{-+}(0, 0) + \lambda_{MI}(0, 0) = \chi_0 / M(H) / H \quad (4-3)$$

と書きかえられる。 $\lambda$  の  $q$  および  $\omega$  依存性を無視すると (3-10) 式は

$$\chi_{MI}^{-+}(q, \omega) = \frac{\chi_0}{2\alpha} \frac{f_{M0}(q, \omega)}{(1+\delta)f_{M0}(0, 0) - f_{M0}(q, \omega)} \quad (4-4)$$

$$(\delta = \chi_0 / \alpha\chi, \quad \alpha = I\chi_0 / 2, \quad f_{M0} = 2\chi_{M0}^{-+}(q, \omega) / \chi_0)$$

となる。 $f_{M0}$  は磁化が  $M$  で、電子間相互作用がない ( $I=0$ ) ときの既約動的横磁化率である。

自由エネルギー  $F$  のハートリー・フォック自由エネルギー  $F_{HF}(M, T)$  からのずれは (4-4) 式を用いて

$$\begin{aligned} \Delta F(M, T) &= F(M, T) - F_{HF}(M, T) \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega n(|\omega|) H_1(\omega) \end{aligned} \quad (4-5)$$

$$H_1(\omega) = \frac{1}{2} \sum_q \left\{ \tan^{-1} \frac{f_{M0}''(q, \omega)}{(1+\delta)f_{M0}(0, 0) - f_{M0}'(q, \omega)} - \alpha f_{M0}''(q, \omega) \right\}$$

となる。ただし、 $n(|\omega|)$  はボーズ因子である。弱い強磁性体では  $f_{M0}(q, \omega)$  は展開できて

$$\begin{aligned} f_{M0}(q, \omega) &= \chi_{M0}(q, \omega) / \chi_{00}(0, 0) \\ &= 1 + iC_1\omega/q - Aq^2 - B_1(\omega/q)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4-6)$$

係数  $A, B, C$  は、バンド構造から得られる。磁化は  $\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0$  より求める。

すなわち、

$$\frac{\partial F_0(M, T)}{\partial M} - \frac{1}{2} IM - \mu_B H + \frac{\partial \Delta F(M, T)}{\partial M} = 0. \quad (4-7)$$

ただし、 $F_0(M, T)$  は  $I=0$  のときの自由エネルギー。最後の項は、ゆらぎの寄与である。電

子ガス・モデルでは(4-7)式は

$$\frac{1}{\alpha} \left( 1 + \frac{2}{27} \zeta^2 \right) = 1 + \frac{3}{2\alpha\zeta} \left( h(H) - \frac{1}{\epsilon_F} \frac{\partial F(M, T)}{\partial M} \right). \quad (4-8)$$

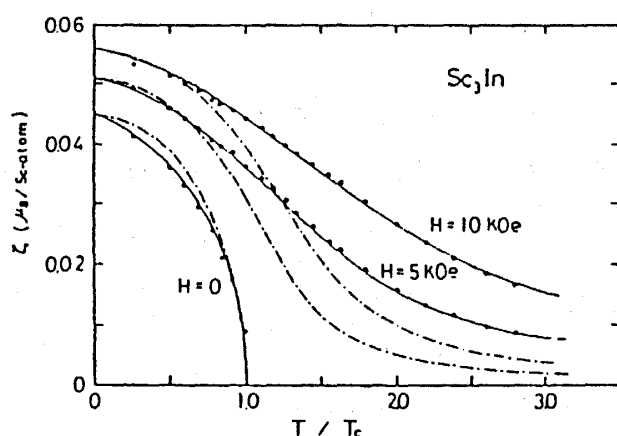
$h(H) = \mu_B H / \epsilon_F$ ,  $\zeta = M/N$ ,  $N$ : 電子数となる。 $H=0$ では, SCR理論では(4-8)式より  $T_c$  近傍では

$$\zeta^2 = \zeta_0^2 \{ 1 - (T/T_c)^{4/3} \} \quad (4-9)$$

となる。 $\zeta_0$ は  $T=0$ ,  $H=0$  での1電子あたりの磁化である。一方, ストナー・モデルでは,

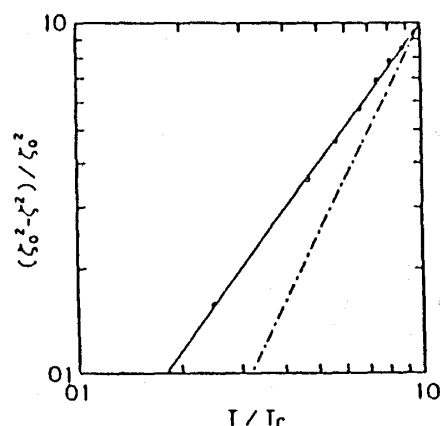
$$\zeta^2 = \zeta_0^2 \{ 1 - (T/T_c)^2 \} \quad (4-10)$$

となる。図4, 図5に実験が示されている。



外部磁場下における  $\text{Sc}_3\text{In}$  の磁化の温度依存性。実線は SCR 理論による計算結果。一点鎖線はストナー理論による計算結果。

図 4



$\text{Sc}_3\text{In}$  の 0 磁場中における磁化を  $\{(\zeta_0^2 - \zeta^2)/\zeta_0^2\} : \ln(T/T_c)$  としてプロット。実線の傾斜は  $4/3$ 。一点鎖線の傾斜は  $2$ 。

図 5

図5は  $\ln((\zeta_0^2 - \zeta^2)/\zeta_0^2)$  を  $\ln(T/T_c)$  に対してプロットしたもので(4-9)式とよく一致している。

## § 5 弱い強磁性金属における核磁気共鳴

例として  $\text{ZrZn}_2$  の  $^{91}\text{Zr}$  の NMR を取り上げる。常磁性状態のナイト・シフト  $K^{\text{Zr}}(T)$  は,

$$K^{\text{Zr}}(T) = K_s + K_{\text{orb}} + K_d(T) \quad (5-1)$$

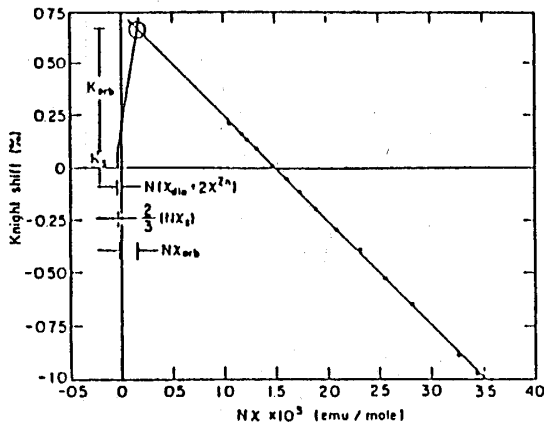
と考えられる。 $K_s$ ,  $K_{orb}$ ,  $K_d(T)$ は、それぞれ、核スピンと5s電子とのフェルミ接触相互作用（普通の金属では一番大きく温度に無関係）、4d電子との軌道電流相互作用、4d電子とのコア分極相互作用である。 $ZrZn_2$  1分子あたりの磁化率 $\chi(T)$ は

$$\chi(T) = \chi_{dia} + \frac{2}{3}\chi_s + \chi_{orb} + \chi_d(T) + 2\chi^{Zn}. \quad (5-2)$$

$1\mu_B$ あたりの超微細場を $H_s$ ,  $H_{orb}$ ,  $H_{cp}$ とすると、シフトへの寄与は

$$\begin{aligned} K_s &= H_s \chi_s / \mu_B, \\ K_{orb} &= H_{orb} \chi_{orb} / \mu_B, \\ K_{4d}(T) &= H_{cp} \chi_d(T) / \mu_B. \end{aligned} \quad (5-3)$$

ここで $\chi_{dia}$ はZr原子の内殻電子による反磁性磁化率、 $\chi^{Zn}$ は $ZrZn_2$ 中のZn原子の磁化率である。図6にいわゆる $K-\chi$ プロットを示す。温度に依存するのは $K_d(T)$ ( $\chi_d(T)$ )だけと仮定されているから、 $dK^{Zr}(T)/d\chi(T)$ が4dスピンによる超微細場を与える。この傾きから $H_{cp}(d) = -27.5\text{kOe}/\mu_B$ が得られる。



ナイト・シフトと磁化率( $K-\chi$ プロット) $K_{orb}$ あるいは $\chi_{orb}$ の値は円で示した交点からきめる。

図 6

Zrの $\chi_{dia}$ の値には実験値、 $\chi^{Zn}$ には金属Znに対する実験値、 $\chi_s$ はバンド計算の結果を用いると図6のグラフの交点より、 $\chi_{orb} = 32.4 \times 10^{-29} \text{ emu/atom}$ ,  $K_{orb} = 0.59\%$ が得られる。これらの値を用いて、 $\chi_d(T) = \chi(T) - 25.7 \times 10^{-29}$ が得られる。これにより $[N \chi_d(T)]^{-1}$ を $T$ に対してプロットしたのが図2である。 $\chi_d(T)$ が $\chi(T)$ よりもさらによくキュリー・ワイス則に従うことがわかる。

次に強磁性状態の場合を考える。普通の強磁性体の場合に行われる零磁場NMRはZr $Zn_2$ の場合には内部磁場がきわめて小さいの

でむづかしい。そこで外部磁場をかけたときの共鳴線のシフトによって超微細場を測定する。

内部磁場 $H_i^{Zr}$ , 磁気モーメント $\mu^{Zr}$ を

$$H_i^{Zr} = H_s \mu_s + H_{orb} \mu_{orb} + H_{cp} \mu_d, \quad (5-4)$$

$$\mu^{Zr} = \mu_s + \mu_{orb} + \mu_d. \quad (5-5)$$

とあらわす。 $\mu_s$ ,  $\mu_{orb}$ ,  $\mu_d$ はそれぞれ5sスピン, 4d軌道電流, 4dスピンによるZr原子のモーメントへの寄与,  $H_s$ ,  $H_{orb}$ ,  $H_{cp}$ は, ここでは強磁性状態での $1\mu_B$ あたりの超微細場である。 $\mu_s$ と $\mu_{orb}$ は,  $H_0$ と $\mu_d$ に比例する項からなるが,  $\mu_d$ に比例する項は(5-4), (5-5)式の第3項の $\mu_d$ に含まれていると仮定する。反磁場とローレンツ場は互いに打ち消すと考える。 $\mu_s = \chi_s H_0 / \mu_B$ ,  $\mu_{orb} = \chi_{orb} H_0 / \mu_B$ ,  $\mu_d \propto M$ と仮定すると

$$H_i^{Zr} - (K_s + K_{orb}) H_0 = H_{cp} \mu_d \propto M \quad (5-6)$$

とかける。強磁性体の場合に使われる $M^2 : H_0 / M$ のプロット — アロット・プロット — との類推から,  $\alpha$ をパラメタにして

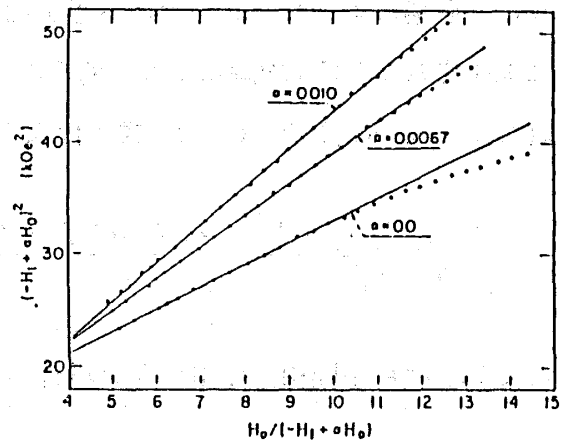
$$(-H_i^{Zr} + \alpha H_0)^2 : H_0 / (-H_i^{Zr} + \alpha H_0)$$

をプロットしたのが図7である。 $\alpha = 0.0067$ のとき, 広い温度範囲で一致がよい。その場合,

$$\begin{aligned} (-H_i^{Zr} + 0.0067 H_0)^2 &= 10.9 \\ &+ 2.82 \left( \frac{H_0}{-H_i^{Zr} + 0.0067 H_0} \right) \end{aligned} \quad (5-7)$$

で表される。 $\alpha = 0.0067$ は $T > T_c$ の常磁性状態での $K_s + K_{orb}$ (図2で求めた値)と一致している。 $H_0 \rightarrow 0$ により $H_i^{Zr} = -3.30 \text{ kOe}$ と求められる。モーメントの値より $H_{cp} = -25.3$

$\text{kOe}/\mu_B$ となる。これは図6で求めた常磁性状態での $H_{cp}(d) = -27.5 \text{ kOe}/\mu_B$ とよく一致している。 $\text{Sc}_3\text{In}$ の場合も, 同様な方法で



$\alpha = 0.0067, 0.010$ に対する $(-H_i + \alpha H_0)^2$ と $H_0 / (-H_i + \alpha H_0)$ の関係

図 7

$$(H_i^{\text{Sc}} - 0.0025 H_0)^2 = 2.0 + 0.575 \frac{H_0}{H_i^{\text{Sc}} - 0.0025 H_0} \quad (5-8)$$

が求まる。 $H_0 \rightarrow 0$ の値より $H_i^{\text{Sc}} = 1.4 \text{ kOe}$ が求まり $H_{cp}(d) = 52 \text{ kOe}/\mu_B$ となる。これは $K-\chi$ プロットで求めた $H_{cp}(d) = 58.4 \text{ kOe}/\mu_B$ と誤差の範囲内で一致しているといえる。

## § 6 核磁気緩和

スピンのゆらぎの効果が顕著にあらわれるのは、核スピン-格子緩和時間 $T_1$ である。

ハミルトニアン $H$ はフェルミ接触相互作用だけを考えると、

$$H = -r_n A_{\text{hf}} I \cdot \sigma . \quad (6-1)$$

$A_{\text{hf}}$ は結合定数で、この場合は定数と考える。動的磁化率を用いて $T_1$ をあらわすと

$$T_1^{-1} = r_n^2 A_{\text{hf}}^2 k_B T \sum_q \text{Im} \chi^{++}(q, \omega_0) / \omega_0 \quad (6-2)$$

となる。ここで $\chi^{++}(q, \omega)$ は $g^2 \mu_B^2$ 単位で表した動的横磁化率、 $\omega_0$ はNMRの共鳴振動数である。SCR理論では、磁場が0で $\chi$ がキュリー・ワイス則に従う場合には、 $(T_1 T)^{-1} \propto 1/(T - T_c)$ と表される。一方ハートリー・フォック-RPAによると $(T_1 T)^{-1} \propto 1/(T^2 - T_c^2)$ である。しかし、図3からわかるように、これらは実験事実を説明しない。これは、先に述べたように、磁場によってスピンのゆらぎが抑えられるからと考えられる。従って、磁場のある場合に拡張されたSCR理論によって考えなければならない。(4-4), (4-5), (4-6)式より得られた $\chi^{++}(q, \omega_0)$ を(6-2)式に代入すると

$$\left( \frac{T_{1K}}{T_1} \right)_{\text{sf}} = \frac{[1 + (\chi_0 H / \alpha N \zeta)] C}{\pi A} \frac{N \zeta / \chi_0 H}{1 + (4 \alpha A N / 9 \chi_0 H) \zeta^3} . \quad (6-3)$$

ここで $T_{1K}$ は電子間相互作用のない場合のコリンハ緩和時間である。 $\zeta = M/N$ ,  $N$ は電子数。

実験で得られた $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性は(6-3)式の形に書くことができ、次のようになる：

$$(T_1 T)^{-1} = a + \frac{c \zeta' / H}{1 + b \zeta'^3 / H} . \quad (6-4)$$

$a$ はスピンのゆらぎが存在しないときの $(T_{1K} T)^{-1}$ にあたる。 $\zeta'$ は $\zeta$ の実験値を意味する。 $b$ はパラメタで実験にあうように決める。

ZrZn<sub>2</sub>, Sc<sub>3</sub>In, Ni<sub>3</sub>Alの場合の $a$ ,  $b$ ,  $c$ の値は以下に示すように得られている。

	$a$	$b$	$c$	
ZrZn <sub>2</sub>	0.40	1.7	0.08	Kontani, Hioki, Masuda
Sc <sub>3</sub> In	0.40	2.0	1.1	Hioki, Masuda
Ni <sub>3</sub> Al	0.17	5.8	0.004	Umemura, Masuda

図3(a)(b)(c)に示すように、磁場が存在するときの $(T_1 T)^{-1}$ の温度変化は(6-4)式でよく表されている。

これらの実験結果はスピンのゆらぎを考えない他の理論では説明できないので、外部磁場の存在を通して、スピンのゆらぎに関するSCR理論の正当性を裏付け、強力な実験的支持を与えたものといえる。

## §7 スピンのゆらぎによる比熱

弱い強磁性体のスピンのゆらぎによる比熱はMoriya, Makoshiが、SCR理論にもとづいて、磁場が存在しない場合について計算した。その結果は、Knappらによる $\text{Sc}_3\text{In}$ 、Viswannathanらによる $\text{ZrZn}_2$ 、Doodらによる $\text{Ni}_3\text{Al}$ の実験を定性的に説明する。これを磁場がある場合に拡張する。ハートリー・フォック自由エネルギーからのずれは(4-5)式で与えられる。このときの磁化 $M$ は平衡条件 $\partial F(M, T)/\partial M = 0$ より求められる。すなわち

$$\frac{\partial F_0(M, T)}{\partial M} - \frac{1}{2} I M - \mu_B H + \frac{\partial \Delta F(M, T)}{\partial M} = 0. \quad (4-7)$$

最後の項はスピンのゆらぎの寄与で

$$\frac{\partial \Delta F(M, T)}{\partial M} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega n(|\omega|) H_2(\omega), \quad (7-1)$$

ただし

$$\begin{aligned} H_2(\omega) = & \frac{\alpha}{2} \sum_q \left[ (1+\delta) f_{M0}(0, 0) f''_{M0}(q, \omega) \frac{\partial}{\partial M} f'_{M0}(q, \omega) \right. \\ & + \frac{\partial f''_{M0}(q, \omega)}{\partial M} \left\{ f'_{M0}(q, \omega) [(1+\delta) f_{M0}(0, 0) - f'_{M0}(q, \omega)] \right. \\ & \left. \left. - [f''_{M0}(q, \omega)]^2 \right\} \right] \times \left[ \left\{ (1+\delta) f_{M0}(0, 0) - f'_{M0}(q, \omega) \right\}^2 \right. \\ & \left. + \left\{ f''_{M0}(q, \omega) \right\}^2 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (7-2)$$

$$f_{M0}(q, \omega) = f'_{M0}(q, \omega) + i f''_{M0}(q, \omega) \quad (7-3)$$

比熱は



$$C(T) = C_{\text{HF}}(T) + \Delta C(T), \quad (7-4)$$

$$\Delta C(T) = -T \left\{ \frac{\partial^2 \Delta F(M, T)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 F(M, T)}{\partial M \partial T} \frac{dM}{dT} \right\} \quad (7-5)$$

のように得られる。ここで  $C_{\text{HF}}(T)$  はハートリー・フォック近似による比熱,  $\Delta C(T)$  はスピンのゆらぎによる補正である。 $\Delta F(M, T)$  の温度依存性は主にボーズ因子と磁化からくる。

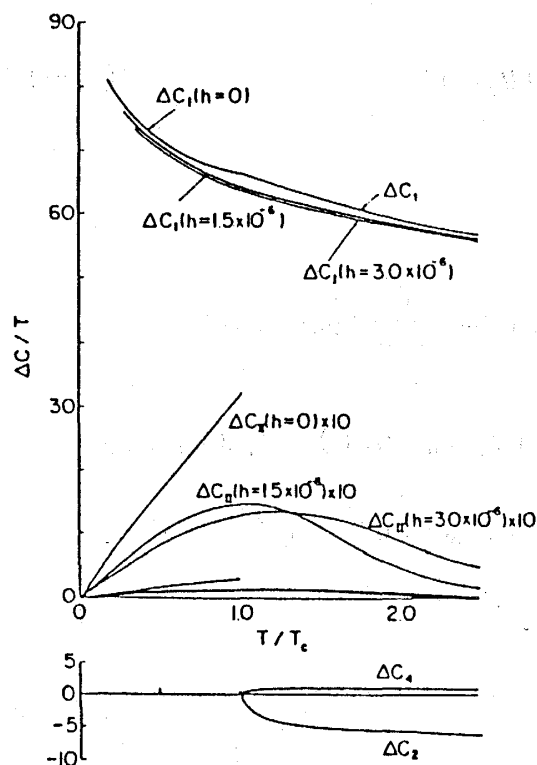
$\chi_{M0}^+(q, \omega)$  の温度依存性を無視すると, (4-5), (7-1) 式より

$$\Delta C(T) = \Delta C_I(T) + \Delta C_{II}(T), \quad (7-6)$$

$$\Delta C_I(T) = \frac{2T}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega \frac{\partial^2 n(|\omega|)}{\partial T^2} H_1(\omega), \quad (7-7)$$

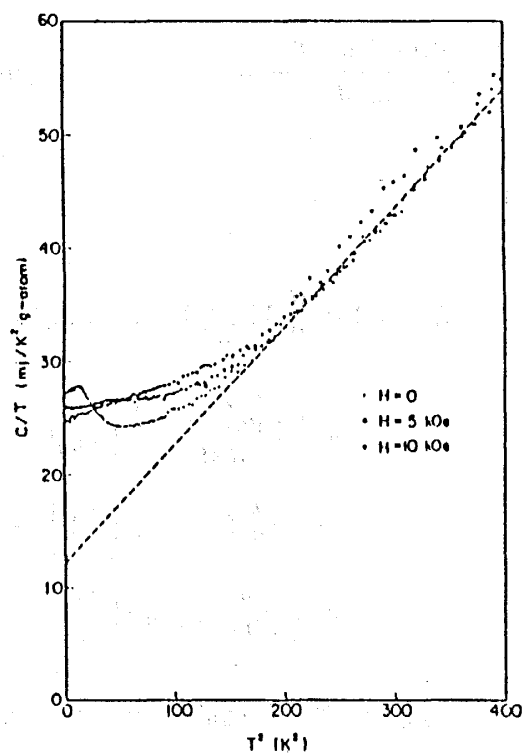
$$\Delta C_{II}(T) = \frac{2T}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega \frac{\partial n(|\omega|)}{\partial T} H_2(\omega) \frac{dM}{dT} \quad (7-8)$$

となる。磁場のない場合は,  $T < T_c$  の場合,  $\delta = 0$  とおけば (7-6), (7-7), (7-8) 式は Moriya, Makoshi の結果に帰着する。 $T > T_c$  の場合  $\delta$  の温度依存性のために他の項があらわれる。この場合も Moriya, Makoshi によってくわしく取扱われている。弱い強磁性金属の場合,



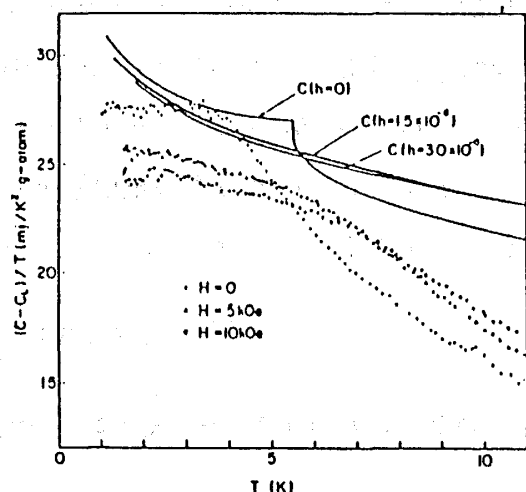
スピンのゆらぎの比熱への種々の寄与の数値計算の結果。 $h=0, 1.5 \times 10^{-6}, 3.0 \times 10^{-6}$ .  $\Delta C/T$ :  $T/T_c$  プロット。 $\Delta C, T$  はそれぞれ  $3Nk_B/\pi, T_F$  を単位に測る。

図 8



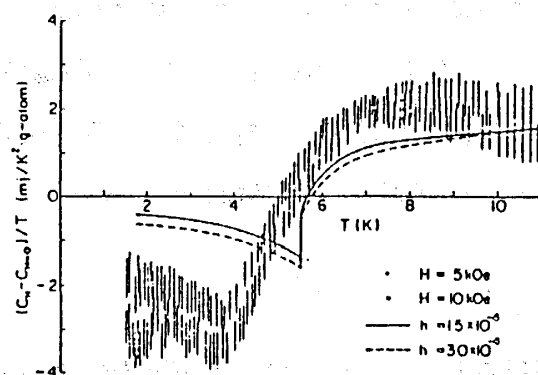
$\text{Sc}_{0.7575}\text{In}_{0.2425}$  の比熱。外部磁場は 0, 5, 10 kOe  $C/T: T^2$  プロット。破線は  $C=rT+\beta T^3$  を示す。

図 9



全比熱  $C$  と格子比熱  $C_L$  の差。  $C - C_L : T$ 。実線は数値計算の結果。

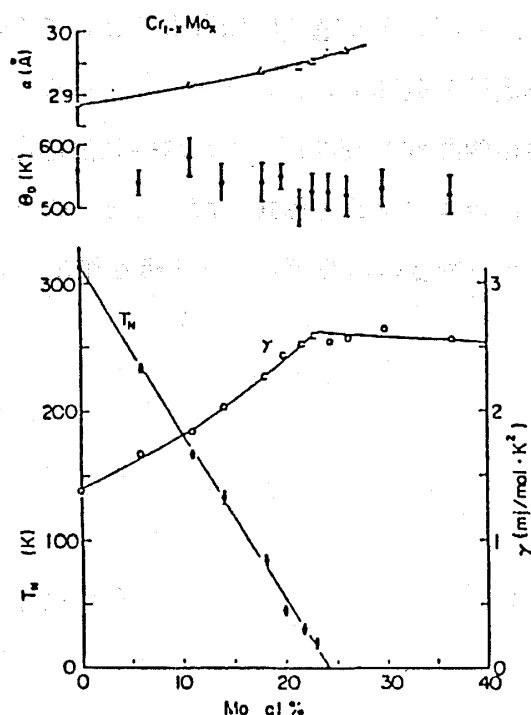
図 10



磁場中の比熱の、0 磁場からのずれ ( $C_H - C_{H=0}$ ) /  $T : T$  プロット。実線、破線は数値計算の結果。

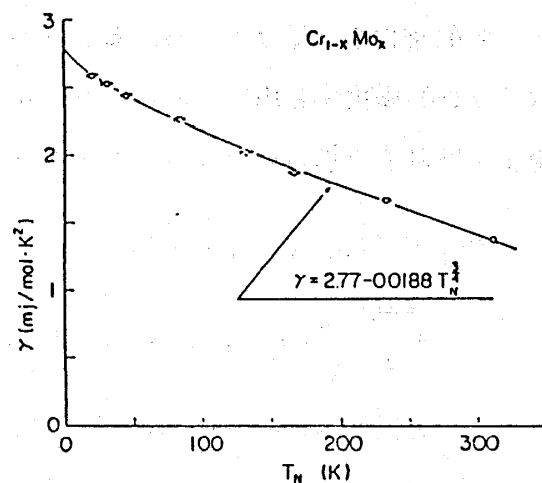
図 11

$f_{M0}(q, \omega)$  は (4-6) 式のように展開でき、その展開係数はバンド構造から決まる。電子ガス・モデルを使い (7-7), (7-8) 式に (4-6) 式を代入して計算したのが図 8 である。一方,  $Sr_{1-x}In$  で, 0, 5, 10 kOe の磁場で 1.0 ~ 20.0 K の範囲で実験を行ったところ図 9 のような結果が得られた。0 磁場の 13 K 以上の範囲は  $C = \gamma T + \beta T^3$  の形でよく記述できる。 $C_L = \beta T^3$  の項は格子振動か



格子定数  $a$ , デバイ温度  $\Theta_D$ , SDW 転移温度  $T_N$ , 比熱の一次の係数  $\gamma$  の Mo 濃度依存性。

図 12



$\gamma$  と  $T_N$  の関係 ( $Cr_{1-x}Mo_x$ )。

図 13

らくる項である。さらに詳しく解析するために、全体の比熱から格子項をひいたのが図 10 である。さらに、磁場のある場合の比熱  $C_H$  から 0 磁場の比熱  $C_{H=0}$  をひいたものを示したのが図 11 である。有限磁場の比熱のデータが磁場のない場合のデータに交わることは、ハートリー・フォック近似に付け加えた補正項でのみ説明される。このことはスピンのゆらぎの重要性を示している。反強磁性の場合は、Hasegawa によって計算され、一次の係数  $r$  に対して、

$$r = r_0 - \nu T_N^{3/4} \quad (7-9)$$

の形が得られた。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$  の実験の結果は図 12, 図 13 のようになり (7-9) 式とよく一致する。

## § 8 スピンのゆらぎによる電気抵抗

電子間相互作用は電気抵抗に影響を与え、その温度依存性は、

$$R = R_0 + R_2 T^2 + \dots, \\ R_2 \propto [M(0)]^{-1} \propto (\alpha - 1)^{-1/2} \quad (8-1)$$

により表される。弱い強磁性体の場合は  $T^2$  の項が大きくなる。Mills と Lederer は s および d バンドから成る 2 バンド・モデルを導入した。それは、s バンドの電子は伝導電子としてのみ働き、d バンドの電子はスピンのゆらぎを通して伝導電子を散乱するというモデルである。ボルン近似によれば s 電子の散乱確率は d 電子スピンの相関関数で表され、これは揺動散逸定理によって動的磁化率と結びつけられる。ふつうのようにボルツマン方程式を解くことにより、電気抵抗は動的磁化率を用いて表される。d 電子のスピン密度のゆらぎが s-d 相互作用により s 電子を散乱する場合のハミルトニアン  $H_{sd}$  は

$$H_{sd} = G \int d\mathbf{r} s(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) \\ = \frac{G}{2v} \sum_{\mathbf{q}, \ell} [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^* a_{\mathbf{k}\downarrow} S_-(\mathbf{q}) + a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} S_+(\mathbf{q}) \\ + (a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^* a_{\mathbf{k}\downarrow}) S_z(\mathbf{q})] F(\mathbf{q}) \quad (8-2)$$

となる。ここで

$$S_-(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}, \quad S_+(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \\ S_z(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) \quad (8-3)$$

$G$ は結合定数である。 $v$ は結晶の体積、ボルン近似を使うと遷移確率は

$$\left. \begin{aligned}
 W(k, \sigma \rightarrow k-q, \sigma) &= \left( \frac{G}{2v} \right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle S_z(q, t) S_z(-q) \rangle e^{i(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})t} \\
 &= \frac{2}{\hbar} \left( \frac{G}{2v} \right)^2 [n(\omega_q) + 1] \text{Im} \chi_{zz}(q, \omega_q), \\
 W(k, \uparrow \rightarrow k-q, \downarrow) &= \frac{2}{\hbar} \left( \frac{G}{2v} \right)^2 [n(\omega_q) + 1] \text{Im} \chi^{+-}(q, \omega_q), \\
 W(k, \downarrow \rightarrow k-q, \uparrow) &= \frac{2}{\hbar} \left( \frac{G}{2v} \right)^2 [n(\omega_q) + 1] \text{Im} \chi^{+-}(q, \omega_q).
 \end{aligned} \right\} \quad (8-4)$$

ここで  $\hbar\omega_q$  は散乱電子のエネルギー変化、 $n(\omega_q) = (e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$  はボーズ分布関数。また  $\chi_{zz}$ ,  $\chi^{+-}$ ,  $\chi^{+-}$  は d-バンド電子の動的磁化率を用いて表される。Ziman の Electrons and Phonons の取り扱いに従って、ボルツマン方程式を解くと電気抵抗  $R$  は

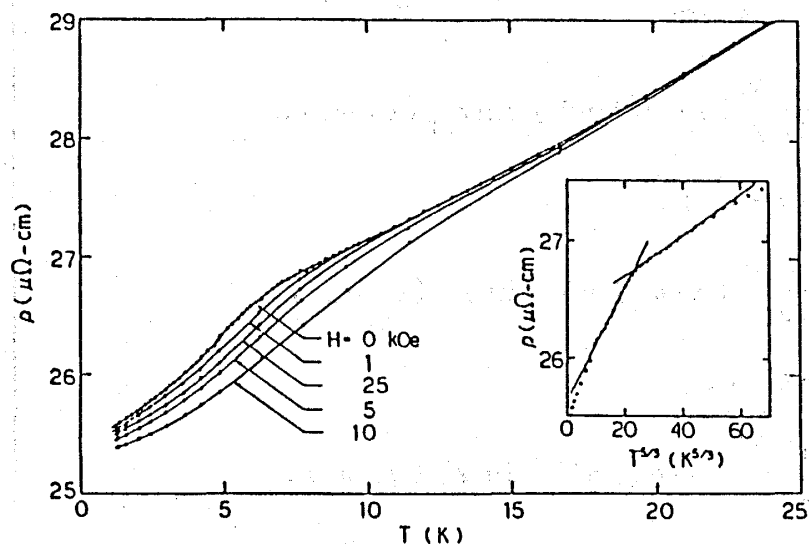
$$\left. \begin{aligned}
 R &= \frac{m}{ne^2} \frac{3}{4} \frac{\epsilon_F}{\hbar} \left( \frac{G}{2v} \right)^2 \rho_s \rho_d (k_F^*/k_F)^4 (\epsilon_F^*/\epsilon_F) \bar{R}(T), \\
 \bar{R}(T) &= T^{-1} \int_0^{2k_F/k_F^*} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega n(\omega) [n(\omega) + 1] F(q, \omega), \\
 F(q, \omega) &= \frac{1}{3\rho_d} \text{Im} [2\chi_{zz}(q, \omega) + \chi^{+-}(q, \omega) + \chi^{+-}(q, \omega)].
 \end{aligned} \right\} \quad (8-5)$$

$m$ ,  $n$  はそれぞれ s 電子の有効質量と電子の数密度、 $k_F$ ,  $\epsilon_F$ ,  $k_F^*$ ,  $\epsilon_F^*$  はそれぞれ、s と d バンドのフェルミ・ベクトルとフェルミ・エネルギーである。弱い強磁性体の場合 (4-6) の展開式を使って次のような結果が得られる。

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{3}{2} \bar{R}_{\perp}(T, H) &= \frac{c\pi^2}{3A} \left\{ \frac{1}{\sqrt{A\delta}} \left[ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{A}{\delta}} \zeta \right] + \frac{\frac{2}{3}\zeta}{\frac{4}{9}A\zeta^2 + \delta} \right\} T^2, \\
 3 \bar{R}_{\parallel}(T, H) &= \frac{c\pi^3}{6A^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{\delta\zeta}} T^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (8-6)$$

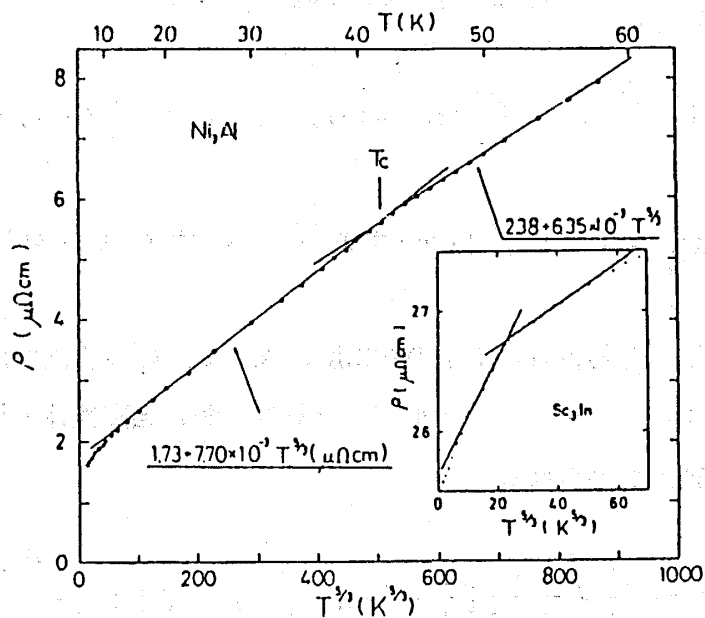
益田義賀

ここで  $\bar{R}_\perp$  ( $\bar{R}_\parallel$ ) は抵抗の横 (縦) 成分。  $\delta_\zeta = \chi_0 / \alpha \chi_\parallel$ ,  $\zeta = M/N$  である。低温では、スピンのゆらぎによる抵抗は  $T^2$ -依存性を示し、その係数は大きい。また  $T_c$  近傍では  $T^{5/3}$  依存性があることが示される。  $\text{Sc}_3\text{In}$  での実験では図 14 の挿入図のような結果が得られた。  $\text{Sc}_3\text{In}$  の



$\text{Sc}_3\text{In}$  の電気抵抗の温度依存性。外部磁場の値は、1, 2.5, 5, 10 kOe。挿入図は 0 磁場における電気抵抗の温度依存性。  $\rho : T^{5/3}$ 。

図 14



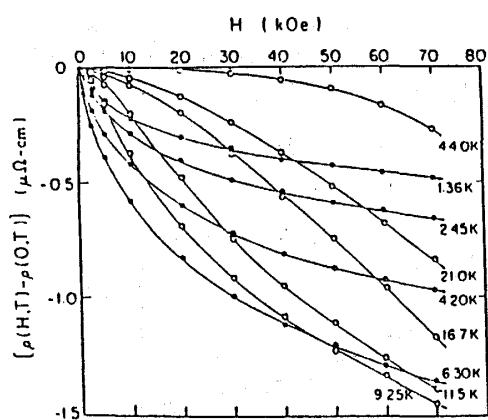
$\text{Sc}_3\text{In}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の電気抵抗の  $T^{5/3}$  依存性。

図 15

$T^2$ の係数 $R_2$ は $\sim 0.048 \mu\Omega \text{cm}/K^2$ となりふつうの強磁性体より3けたほど大きい。 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の結果は図15に示されている。低温での $T^2$ の項の係数 $R_2$ の磁場依存性を弱い強磁性の場合について計算するには、 $T=0\text{K}$ で磁化を計算すれば十分である。結果は

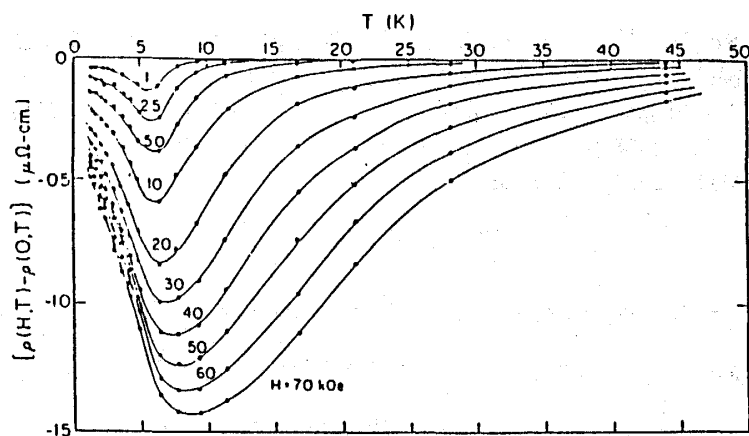
$$\frac{R_2(H)}{R_2(0)} = \left[ \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\tilde{L}(3z^2-1)}} \left( \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \frac{z}{\sqrt{\tilde{L}(z^2-1)}} \right) + \frac{z}{z^2 + \tilde{L}(z^2-1)} \right\} + \frac{\pi}{8} \frac{1}{\sqrt{\tilde{L}(3z^2-1)}} \right] \left[ 1 + \frac{\pi}{8} \frac{1}{\sqrt{2\tilde{L}}} \right]^{-1} \quad (8-7)$$

ここで $z = \zeta / \zeta_{H=0}$ ,  $\tilde{L} = \frac{27L}{8A}$ , ただし $\frac{L}{4}$ は、自由エネルギーの展開の $M^4$ の項の係数であり、バンド構造からきまる。実験的には0Kにおける磁化のアロット・プロットからきめる。図16は比抵抗を $\rho(H, T)$ としたときの $\rho(H, T) - \rho(0, T)$ を温度をパラメタにして磁場の関数として示したものである。また図17は $\rho(H, T) - \rho(0, T)$ を磁場をパラメタにして、温度の関数として示したものである。これらはSCR理論で予測された特徴を示している。



外部磁場が存在するときとしないときの電気抵抗の差の磁場依存性。温度はパラメタ。

図 16



外部磁場が存在するときとしないときの電気抵抗の差の温度依存性。磁場はパラメタ。

図 17

一方弱い強磁性に対して $T_1$ へのスピンのゆらぎの寄与は $\tilde{L}$ を用いて(6-4)を書きかえ

ると

$$\left[ \frac{T_{1K}}{T_1} \right] = [\tilde{L}(z^2-1) + z^2]^{-1} \quad (8-8)$$

となる。

アロット・プロットのかわりに、NMRによって求めた内部磁場の外部磁場依存性より  $L$  を求め、それと (8-8) を用いて  $T_1$  の解析を行って  $\tilde{L}$  の値を評価すると  $\text{Sc}_3\text{In}$  の場合には 1.7 と求められる。図 18 には、 $\tilde{L}=1.7$  のときの計算値と実験値が示されている。この値を用いて (8-7) 式を計算したのが図 19 である。実験値 (・) との一致はかなりよい。

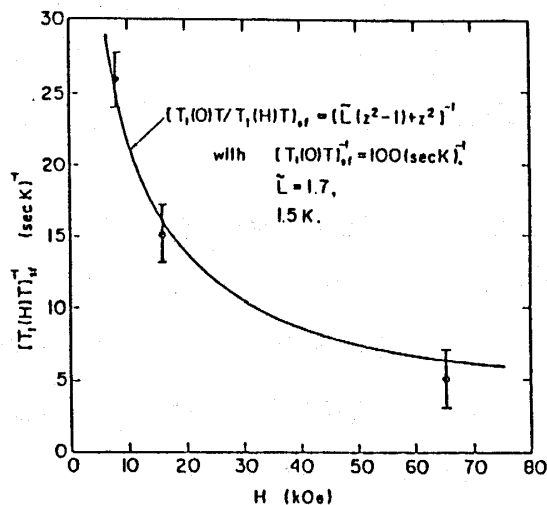


図 18  $\text{Sc}_3\text{In}$  の  $^{45}\text{Sc}$  の  $[T_1(H)T]_{sf}^{-1}$  の磁場依存性。実線は  $[T_1(0)T]_{sf}^{-1} = 100 (\text{sec K})^{-1}$  と仮定したときの計算値。NMR の測定から求めた  $\tilde{L}=1.7$  を用いた。実験点は 1.5 K における 8.7, 16.5, 70.0 MHz における測定値。

図 18

一方、図 20 をみると、 $\tilde{L}=2.5$  のとき、実験とよくあっている。これは NMR の実験はバルクの試料を用いなくて粉末試料を使っている点が違うのでそれが影響していると考えられる。このようにして、 $T_1$  と電気抵抗に及ぼす磁場の効果はスピンのゆらぎに関する SCR 理論の枠内で閉じた形で説明できる。

## § 9 弱い反強磁性金属における場合

弱い反強磁性金属の場合にも、スピンのゆらぎの効果は大変に重要である。反強磁性金属に対して SCR 理論を適用するには、強磁性の場合の理論に現れる一様磁化  $M$  を、交番磁化または反強磁性秩序を指定する波動ベクトル  $Q$  のフーリエ成分  $M(Q)$  で置き換えるだけでそのまま適用できる。SCR 理論は、強磁性および反強磁性を含めて、 $q$  空間で局所的なスピンのゆ

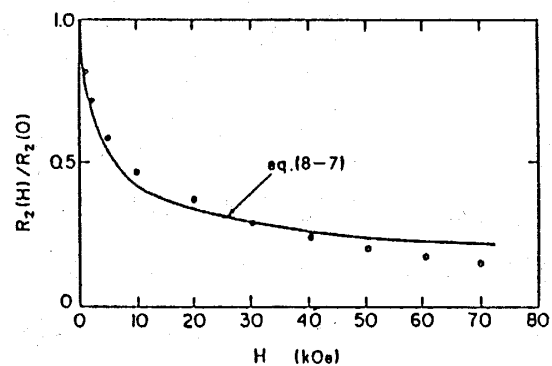


図 19 外部磁場が存在するときとしないときの低温における電気抵抗の  $T^2$  項の係数  $R_2$  の比。 $\tilde{L}=1.7$  と  $\tilde{L}$  は実験値を用いた。・は実験値。

図 19

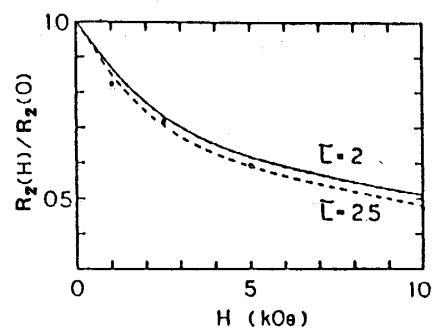


図 20 低温における電気抵抗の  $T^2$  項の係数の磁場依存性。実線は  $\tilde{L}=2$  としたときの SCR 理論にもとづく計算結果を実線で  $\tilde{L}=2.5$  に対する結果を破線で示す。

図 20

らぎの成分が主要な役割を演じている場合に最もよく成り立つ理論であり、強磁性、反強磁性の場合にそれぞれ  $q \rightarrow 0$ ,  $q \rightarrow Q$  の極限で自己無撞着条件を満たすようにする。強磁性の場合に重要なのはスピンのゆらぎの長波長成分であったが、反強磁性の場合に重要なのは  $Q$  に近い波動ベクトルをもつスピンのゆらぎのフーリエ成分である。したがって、数学的な取扱いは別として、強磁性の場合とまったく並行に取扱える。

一様磁化の場合と違って、交番磁化は、運動の定数ではないから、 $q$ ,  $\omega$  が小さい場合の  $\chi_0(Q + q, \omega)$  の解析的な性質は  $\chi_0(q, \omega)$  とは異なるので、繰込みの結果は一般に強磁性の場合とは違って来る。

重要と思われる結果は次のとおりである。

(1) ネール温度  $T_N$  は

$$T_N \propto (\alpha_Q - 1)^{2/3}, \quad \alpha_Q = I\chi_0(Q) \quad (9-1)$$

により与えられる。 $\alpha_Q > 1$  が反強磁性出現の条件である。これに対しハートリー・フォックの結果は

$$T_N^{\text{HF}} \propto (\alpha_Q - 1)^{1/2} \quad (9-2)$$

であるから、 $T_N$  は  $T_N^{\text{HF}}$  の値より一般に低くなる。

(2)  $T_N$  より上の温度領域における交番磁化率  $\chi_Q$  はキュリー・ワイス則に従うが一様磁化率は従わない。交番磁化率は、ほとんど測定されていないが、 $r\text{-FeMn}$  合金や  $\text{V}_3\text{Se}_4$  の磁気的研究および中性子による研究はこの結果を支持している。

(3) 交番磁化の温度依存性は低温領域以外では、

$$M_Q(T) \propto (T_N^{3/2} - T^{3/2})^{1/2} \quad (9-3)$$

で与えられる。弱い反強磁性金属  $\text{V}_3\text{S}_4$ ,  $\text{V}_3\text{Se}_4$  における、NMR による結果は、大体においてこの式と一致している。

(4) 核磁気緩和時間  $T_1$  の SCR 理論にもとづく計算結果によると、ネール温度  $T_N$  の上下でそれぞれ

$$T > T_N \text{ では } 1/T_1 T \propto \chi(Q)^{1/2} \quad (9-4)$$

$$\text{すなわち } 1/T_1 T \propto (T - T_N)^{-1/2} \quad (9-5)$$

$$T < T_N \text{ では } 1/T_1 T \propto 1/M(Q) \quad (9-6)$$



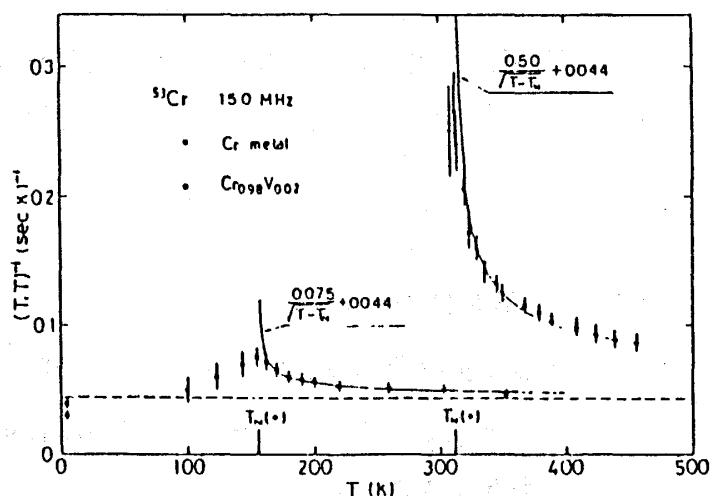
実験的には  $T > T_N$  において

$$1/T_1 T = a + b/\sqrt{T - T_N} \quad (9-7)$$

とおくと、下表のようになる。

	$a$	$b$	実験者
$\beta$ -Mn	1.7	35.3	Akimoto et al.
$V_3Se_4$	0.5	12.5	Kitaoka et al.
Cr	0.044	0.50	Kontani, Masuda
$Cr_{0.98}V_{0.02}$	0.044	0.08	Kontani, Masuda

注1) 図21を参照



Cr金属と $Cr_{0.98}V_{0.02}$ 合金の  $(T_1 T)^{-1}$  の温度依存性。破線は $^{53}Cr$ のコリンハ緩和率  $(T_{1k} T)^{-1}$  の予測値を示す。

図 21

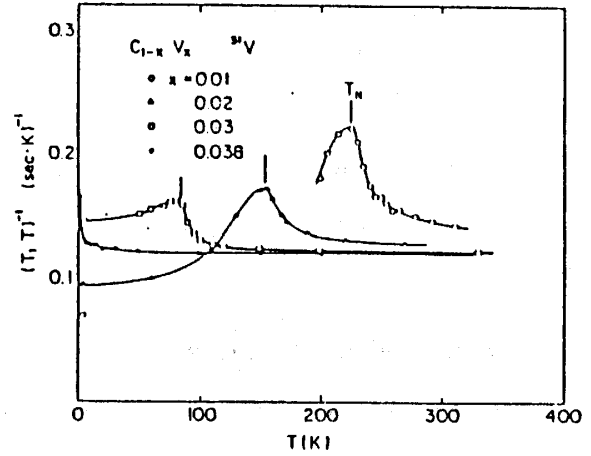
図21を見ればわかるように、きれいに(9-7)式にのる。次に  $T < T_N$  においては、 $V_3Se_4$ で  $(T_1 T)^{-1} = 0.5 + 3.75/M_Q(T)$  というデータがあり、きれいに(9-6)式と一致している。次にCrのネスティング・モデルについて考える。このモデルでは、反強磁性波動ベクトル $Q$ は、格子の周期に対してインコメンシュレート(incommensurate)である。さらに、その性質は遍歴型であって、反強磁性波動ベクトル $Q$ は、 $\Gamma$ 点近傍の電子のフェルミ面が $H$ 点近くの空孔面へネスティングすることによって決まるといわれている。このモデルが適当かどうかかわからないが、数学的取扱いが容易でハートリー・フォック-RPAの枠内で取扱うことができるので実験と比べることができる。実験的には、たとえばCrにVを加えていくことによって両バン

ド間のネスティングの度合を変えることができる。例として図 22 に、 $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$  の  $^{51}\text{V}$ -NMR による測定結果を示す。この結果で注目すべきことは、左側 ( $T < T_N$ ) のスソで、V の濃度  $x$  が増すにしたがって  $(T_1 T)^{-1}$  が大きくなっていくことであり、また右側 ( $T > T_N$ ) のスソが  $d / \sqrt{T - T_N}$  の関数形であらわされ、 $d$  が下表のように変化することである。

$x$	0.01	0.02	0.03	0.038
$d$	0.20	0.096	0.036	0.012

また、 $d$  は実験的に

$$d = (T_N^2 + 60^2) / 180^2 \quad (9-8)$$



$\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$  合金における種々の  $x$  に対する  $^{51}\text{V}$  の  $(T_1 T)^{-1}$  の温度依存性。矢印は各合金に対する  $T_N$  を示す。

図 22

となる。さて、ネスティング・モデルによる記述にさらにスピンのゆらぎを入れて計算した結果によると緩和率に対するスピンのゆらぎの寄与  $(1/T_1)_{sf}$  は、コリンハ緩和率  $1/T_{1K} = \pi r_n^2 A_{hf}^2 N(\epsilon_F)^2 k_B T$  との比で表して、

$$\frac{(1/T_1)_{sf}}{1/T_{1K}} \propto (2\pi T)^2 \eta^{-1/2}, \quad (T \gg \Gamma), \quad (9-9)$$

$$\propto (4\Gamma)^2 \eta^{-1/2}, \quad (T \ll \Gamma). \quad (9-10)$$

ただし  $\eta$  は  $I=0$  の場合の動的磁化率を  $\chi^0(q, 0)$  で表して、

$$\eta = \chi^0(q_0, \omega) [IN(\epsilon_F) \chi(q_0, 0)]^{-1} \quad (9-11)$$

で与えられる。ただしこの  $\Gamma$  は、 $\text{Im}(\Sigma + EF/2)$  であり、 $\Sigma$  はコヒーレント・ポテンシャル、 $E$  は  $\partial \Sigma / \partial F$ 、 $F$  は 1 電子グリーン関数の  $k$  についての緩和を表す関数で計算の便宜のために導入されたものである。全緩和率  $1/T_1$  は

$$1/T_1 = (1/T_1)_{sf} + 1/T_{1K} \quad (9-12)$$

で与えられる。この時

$$d \propto (2\pi T_N)^2 + (4\Gamma)^2 \quad (9-13)$$

となる。これは実験と比較することにより、強磁性でなくなる臨界濃度付近では  $\Gamma \sim 100 \text{ K}$  と予想される。

以上により、NMRのデータをネスティング・モデルで説明し、その上に、スピンのゆらぎの効果を考える必要があることがわかった。

## § 10 弱い反強磁性金属の比熱

弱い反強磁性体の比熱の  $r$  はSCR理論によれば(7-9)式で示したように

$$r = r_0 - \nu T_N^{3/4}$$

で与えられる。ただし  $r_0, \nu$  は、物質によってきまるある定数である。実験としては、次のようなものがある。

- (1)  $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$  : Mamiya, Masuda (図12, 13)
- (2)  $\beta\text{-Mn}$  : Shinkoda et al.
- (3)  $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$  : Takeuchi, Sasakura, Masuda (図23)

まず図12は  $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$  系の実験で、 $a$  は格子定数を表し、 $\theta_D$  はデバイ温度である。Mo が 24

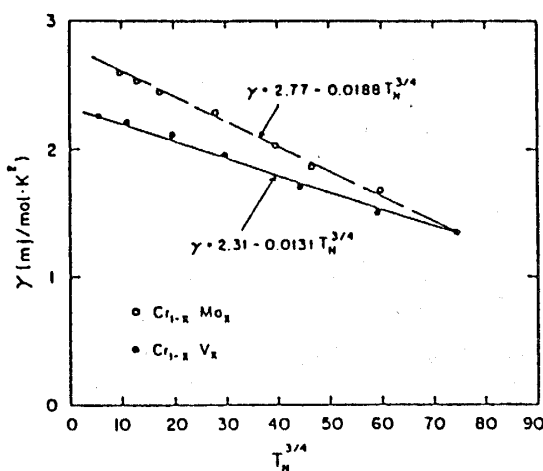


図 23  $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$  の場合の  $r$  と  $T_N^{3/4}$  の関係。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$  も比較のために示す。 $r = A - BT_N^{3/4}$ 。

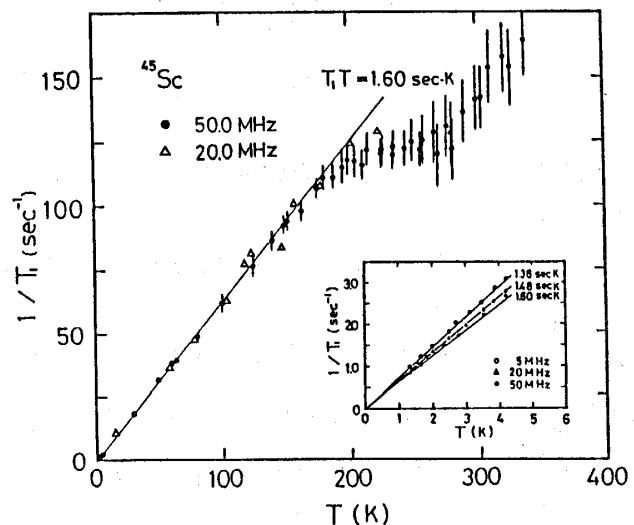


図 24  $^{45}\text{Sc}$  金属における  $^{45}\text{Sc}$  の  $T_1^{-1}$  の温度依存性。実線は  $(T_1 T)^{-1} = 160 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。1.3 と 4.2 K の温度範囲における  $T_1^{-1}$  の外部磁場依存性を挿入図に示す。

%ほどで反強磁性が消え、そこまでは $T_N$ の変化はMoの濃度に線形であることがわかる。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$ 系について $r$ と $T_N$ の関係をプロットしたものが、図13である。図23は $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x$ 系と $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$ 系について $r$ と $T_N^{3/4}$ をプロットしたものである。図23を見ればわかるように、実験とSCR理論とは非常によく一致している。次に、興味深い実験として、図24について述べる。図24は、Sc金属における $^{45}\text{Sc}$ の $T_1^{-1}$ の温度依存性を示しており、実線は $(T_1 T)^{-1} = 160 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。図中の挿入図は1.3 K ~ 4.2 Kの温度範囲における $T_1^{-1}$ の外部磁場依存性を示している。図を見ればわかるように $T$ が200 K以下では $(T_1 T)^{-1}$ は定数であるのに、200 Kを越えると $T_1$ が一定になることがわかる。理由として、temperature induced momentのために $T_1 = \text{定数}$ に移るのではないかという考え方もあるけれどもこの場合は、そうではなさそうである。というのは、格子定数 $a, c$ を測定すると $a, c$ の比が200 Kぐらい以上で変化してclosed packな状態に近づくことがわかったからである。

## § 11 SCR理論に対する反論 — 磁気体積効果

今まで見てきたようにSCR理論は弱い強磁性体や反強磁性体に関する種々の実験の説明に成功した。しかし、これに対して典型的な遍歴電子型の弱い強磁性体とみなされる $\text{Ni}_3\text{Al}$ 系の磁気体積効果がストーナー理論によって説明されるという報告があったのでWohlfarthは磁気体積効果こそはSCR理論にとって最大の弱点であると主張した。そこで磁気体積効果についてくわしく述べることにする。

熱膨張の実験としては、 $\text{ZrZn}_2$ について、Ogawa, KasaiやOgawa, それにOgawa, Wakiなどの実験があり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ については、Kortekaas, FranseやSuzuki, Masudaの実験がある。理論としては、スピンのゆらぎのunified theoryにもとづいたmagneto volume coupling理論の仕事がある。(Moriya & Usami : Solid State Commun. 34 95 (1980))これに対してWohlfarthは、この理論では磁気体積効果を説明できないとのコメントを発表した。(Wohlfarth : Solid State Commun. 35 797 (1980) Wohlfarthはmagneto volume-couplingを次のように記述した、

$$-D_0 S_0^2 \omega .$$

ただし $D_0$ は結合定数、 $S_0$ は一様磁化、 $\omega$ は体積歪み率である。この時、熱膨張への磁化的な寄与は

$$\omega = \frac{D_0}{B} [S_0^2(T) - S_0^2(0)] \quad (11-1)$$

$$= -\frac{D_0}{B} \Delta S_0^2(T) \quad (11-2)$$

となる。ただし  $S_0(T)$  は温度  $T$  における一様磁化であり、 $B$  は体積弾性率 (bulk modulus) である。Wohlfarth によれば  $T > T_c$  では、磁気的な寄与は 0 となり、 $T < T_c$  では弱い強磁性金属で観測されている負の熱膨張をうまく説明する。しかし  $D_0/B$ ,  $S_0(T)$  の測定値から求めた  $\omega$  の値は実験値と一致しない。次に SCR 理論では、magneto-volume-coupling は

$$F_{mv} = -\omega \sum_q D_q S_q^2 \quad (11-3)$$

となる。ただし  $S_q$  はスピン密度のフーリエ  $q$  成分である。これより熱膨張の磁気的な寄与は

$$\omega_{mag} = \sum_q \frac{D_q}{B} (\langle S_q^2 \rangle_T - \langle S_q^2 \rangle_0). \quad (11-4)$$

ただし、 $\langle S_q^2 \rangle_T$  は温度  $T$  におけるスピン密度のゆらぎの平均二乗振幅を表わす。強磁性金属に対しては (11-4) 式は

$$\omega_{mag} = \frac{D_0}{B} \left[ \frac{\langle D_q \rangle}{D_0} S_L^2(T) - S_0^2(0) \right] \quad (11-5)$$

となる。ただし、

$$\langle D_q \rangle = \sum_q D_q \langle S_q^2 \rangle / S_L^2, \quad (11-6)$$

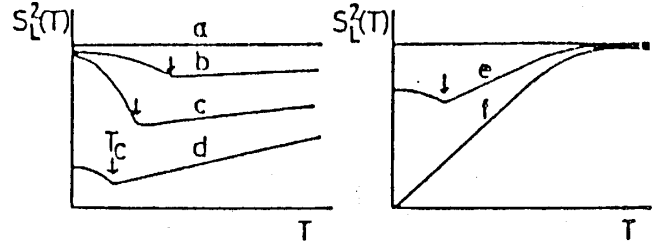
$$S_L^2(T) = \sum_q \langle S_q^2 \rangle_T. \quad (11-7)$$

局在モーメントの場合は  $S_L^2 = \text{一定}$  で熱膨張はたんに  $\langle D_q \rangle$  の温度変化から生じる。弱い強磁性の極限では、スピンのゆらぎの長波長成分だけが重要であるから、 $\langle D_q \rangle = D_0$  と近似する。 $(D_0 \text{ は定数})$  すると

$$\omega_{mag} = -\frac{D_0}{B} \Delta S_L^2(T). \quad (11-8)$$

$S_L^2$ の温度変化だけがこの場合には熱膨張に対する磁気的な機構である。一般には $\langle D_q \rangle$ と $S_L^2(T)$ にそれぞれ関連した両方の寄与を考えなければならない。 $\langle D_q \rangle$ の場合の計算にはバンド構造を詳細に知る必要がある。しかし、この弱い強磁性体の場合に、 $S_L^2(T)$ の温度変化が大きいときには熱膨張への磁気的な寄与は大きい。図 25 にスピンのゆらぎの振幅の平均二乗値 $S_L^2(T)$ の温度依存性を示す。

$S_L^2$ は一般にバンド構造、電子の占有、交換相互作用の相対強度などとともに温度変化する。図の  $a$  は局在モーメントの極限の場合であり、 $b$  は  $r_s$  が比較的大きくて Fe などの場合であり、 $c$  は  $r_s$  が小さくてインバーなどの場合である。 $d$  は弱い強磁性の極限であって  $T_c$  以上で  $S_L^2(T)$  が  $T$  に対して



スピンのゆらぎの振幅の 2 乗平均値  $S_L^2(T)$  の温度依存性。

図 25

線形になることに注意しよう。また、 $e, f$  は  $\text{CoS}_2, \text{CoSe}_2$  などの場合で  $S_L^2(T)$  がある温度以上で飽和していることがわかる。 $r_s$  は局所的なスピン密度の振幅の変化に対する固さを表す定数である。Moriya の SCR 理論を用いた計算によれば、弱い強磁性の極限では、

$$S_L^2(T_c)/S_L^2(0) = 3/5. \quad (11-9)$$

したがって、

$$4S_L^2(T_c) = 2/5 4S_0^2(T_c). \quad (11-10)$$

この関係は、 $T < T_c$  のすべての温度に近似的に拡張できる：

$$\omega_{\text{mag}} \simeq -\frac{2}{5} \frac{D_0}{B} 4S_0^2(T), \quad (T < T_c) \quad (11-11)$$

次に  $T > T_c$  では

$$\omega_{\text{mag}}(T) - \omega_{\text{mag}}(T_c) = \frac{D_0}{B} [S_L^2(T) - S_L^2(T_c)] \quad (11-12)$$

$$= \frac{3D_0}{5Br} \frac{1}{\chi} \quad (11-13)$$

ただし  $\chi$  は一様磁化,  $r$  は自由エネルギーのランダウ展開の  $M^4$  の係数である。これらを見ればわかるように SCR 理論と Wohlfarth の結果は著しく異なる。特に  $T > T_c$  では Wohlfarth によれば  $\omega_{\text{mag}}$  は消失するから, 正の磁氣的寄与を与える SCR 理論とは著しく異なる。そこで実験と理論を比較すればよいわけであるけれども格子などからの寄与と磁氣的な寄与を区別するのが困難なのである。

先の SCR 理論の式により, 強磁性に近い金属の場合でも, この正の寄与は重要である。低温においては,

$$\omega_{\text{mag}}(T) = \frac{3D_0}{5Br} \left[ \frac{1}{\chi(T)} - \frac{1}{\chi(0)} \right] . \quad (11-14)$$

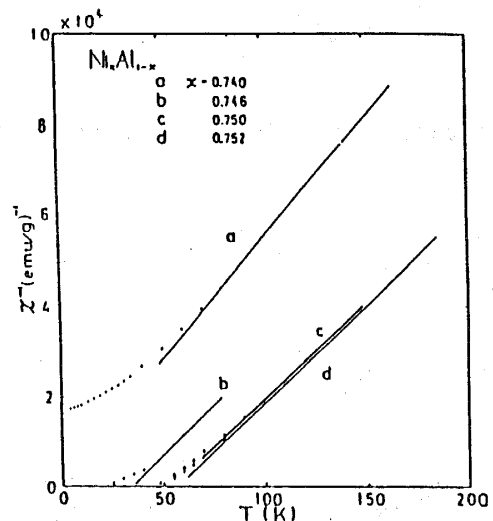
ここで  $\frac{D_0}{B}$  は強制磁歪の実験と低温の極限における高磁場磁化率  $\chi_{\text{high field}}$  の値より, 次のように求められる。

$$\frac{D_0}{B} = \frac{\partial \omega / \partial H}{2 S_0 \chi_{\text{high field}}} . \quad (11-15)$$

また  $r$  の値はアロット・プロットの傾きから,  $\omega_{\text{mag}}(T)$  の値は  $S_0(T)$ ,  $\chi(T)$  の実験のデータを用いて計算できる。測定値は磁氣的な寄与と非磁氣的な寄与とを含んでいる:

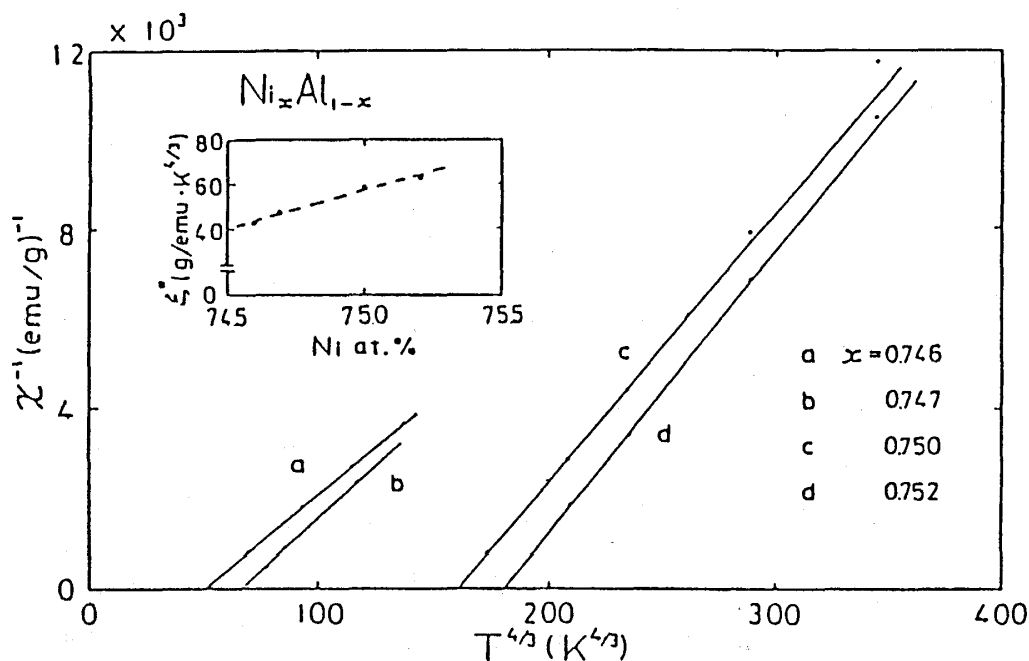
$$\omega(T) = \omega_{\text{mag}}(T) + \omega_{\text{non mag}}(T) . \quad (11-16)$$

実験的には,  $\omega(T)$  の測定値から  $\omega_{\text{non mag}}(T)$  をいかにして差し引くかが問題になる。ここで,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  系の磁性について述べておく。図 26 は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  系における  $\chi^{-1}$  の温度依存性を示しており図中の  $a$  は常磁性,  $b, c, d$  は強磁性試料に対する結果である。次に図 27 は強磁性試料における  $\chi^{-1}$  の温度依存性を示しており, 挿入図は  $\chi^{-1} : T^{4/3}$  プロット, すなわち  $\chi^{-1}$  の  $T^{4/3}$  依存性の係数  $\xi^*$  を  $\text{Ni}$  濃度に対してプロットしたもので,  $\xi^*$  は  $\text{Ni}$  濃度  $x$  に比例することがわかる。さらに図 28 は  $\chi^{-1} : T^{4/3}$ ,  $\chi^{-1} : T^2$  温度依存性を常磁性である  $\text{Ni}_{74.0}\text{Al}_{26.0}$  合金について示



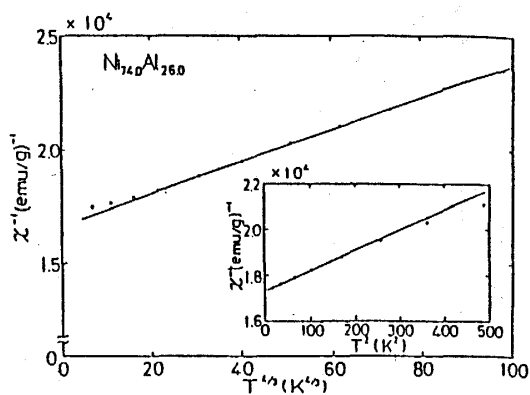
$\text{Ni}_3\text{Al}$  系における  $\chi^{-1}$  の温度依存性。

図 26



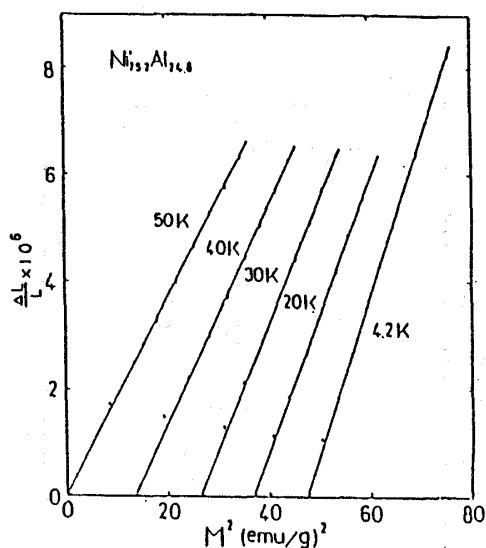
強磁性試料における $\chi^{-1}$ の温度依存性。 $\chi^{-1} : T^{4/3}$ プロット。 $\chi^{-1}$ の $T^{4/3}$ 依存性の係数 $\xi^*$ をNi濃度に対してプロットしたものを挿入図に示す。

図 27



$\chi^{-1} : T^{4/3}$ ,  $\chi^{-1} : T^2$ 温度依存性。Ni<sub>74.0</sub>Al<sub>26.0</sub>合金について示す。

図 28



$\Delta L/L : M^2$ プロット。Ni<sub>75.2</sub>Al<sub>24.8</sub>合金について温度をパラメタにして測定。

図 29

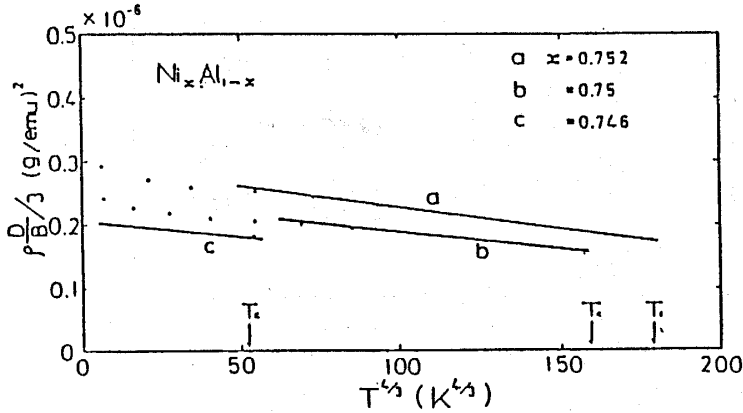
す。低い温度では $\chi^{-1} \propto T^2$ で、高温になると $\chi^{-1} \propto T^{4/3}$ になることがわかる。以上のような準備のもとで、次に強制磁歪の実験に移る。図29は、強磁性体であるNi<sub>75.2</sub>Al<sub>24.8</sub>合金について温度をパラメタにした $\Delta L/L : M^2$ プロットである。図を見ればわかるように $\frac{\Delta L}{L}$ は $M^2$ に比例



しており、

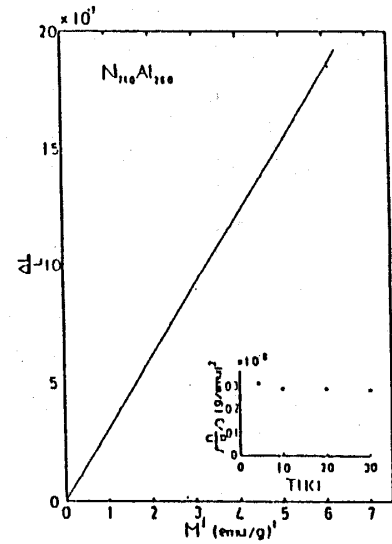
$$\frac{\Delta L}{L} = K(M^2 - M_S^2)$$

(11-17)



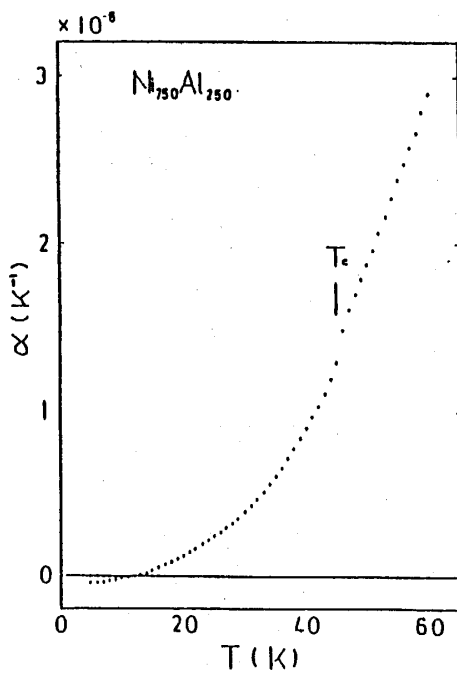
$\Delta L/L:M^2$  の傾斜  $\rho D/3B:T^{4/3}$ 。

図 30



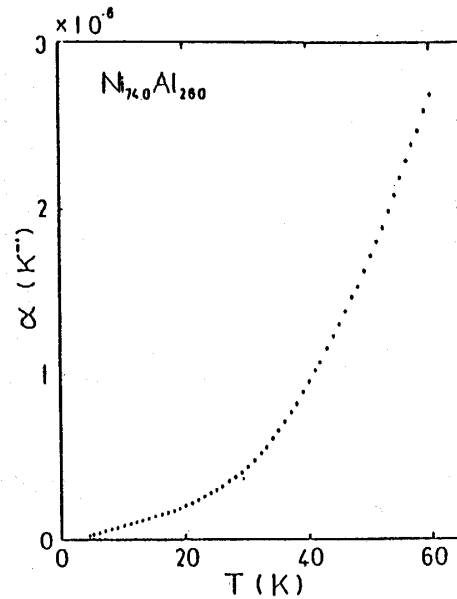
4.2 K における  $\text{Ni}_{74.0}\text{Al}_{26.0}$  の縦方向の磁歪。  
 $\Delta L/L:M^2$  プロット。挿入図は  $\Delta L/L$  の傾斜  $\rho D/3B$  の  $T$  依存性を示す。

図 31



強磁性  $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$  合金における線形熱膨張係数の温度依存性。

図 32



常磁性  $\text{Ni}_{74.0}\text{Al}_{26.0}$  合金。

図 33

と表される。これから  $4L/L$  の傾斜  $K$  が決まる。 $K$  の値は理論から  $\rho D/3B$  と与えられる。これらを強磁性  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  合金についてプロットしたものが図 30 である。図よりわかるように  $T_c$  以下の温度領域において  $K = \rho D/3B \propto T^{4/3}$  である。 $\rho D/3B$  の値はほとんど温度変化しないとして  $\rho D(T)/B$  を温度  $T_c$  における値  $\rho D(T_c)/B$  で代用することにする。次に常磁性の場合のデータを図 31 に示す。図 31 は 4.2 K における常磁性金属  $\text{Ni}_{74.0}\text{Al}_{26.0}$  の縦方向の磁歪  $4L/L : M^2$  プロットであり、挿入図は  $4L/L$  の傾斜  $\rho D/3B$  の温度依存性を示す。図より  $\rho D/B$  の温度依存性を無視できることがわかる。次に、図 32, 33 にそれぞれ強磁性、常磁性の  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金における線形熱膨張係数  $\alpha$  の温度依存性を示す。図 32 を見ると  $T$  が小さい所で  $\alpha$  が負になっており、また、 $T = T_c$  でとびがあることがわかる。この  $T_c$  は磁化の測定から求めた  $T_c$  と一致する。

さて、 $\alpha$  についても磁気的な寄与  $\alpha_{\text{mag}}$  とその他の寄与  $\alpha_{\text{non mag}}$  を考えて、

$$\alpha = \alpha_{\text{mag}} + \alpha_{\text{non mag}} . \quad (11-18)$$

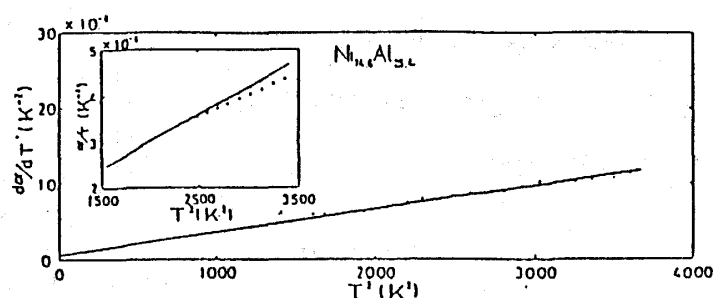
また

$$\alpha_{\text{non mag}} = aT + bT^3 \quad (11-19)$$

である。 $aT$  は電子、 $bT^3$  は格子からの寄与である。計算によれば、 $\chi$  がキュリー・ワイス則に従う温度領域において

$$\alpha_{\text{mag}} = \frac{1}{3} \frac{d\omega_{\text{mag}}}{dT} = \frac{1}{5} \frac{\rho D(T)}{B} \frac{1}{r} \frac{1}{C} . \quad (11-20)$$

ここでも  $\rho D(T)/B$  を温度によらないとして  $T = T_c$  の値でおきかえる。また、 $\frac{d\alpha}{dT}$  は、ほとんど  $T^2$  に比例することが、図 34 によりわかる。そこで最小 2 乗法により  $d\alpha/dT$  の実験値から



$d\alpha/dT : T^2$  プロット。  $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_{25.4}$  について 40 K 以上の高温で測定。挿入図は  $\alpha/T : T^2$  プロット。

図 34

益田義賀

係数  $a$ ,  $b$  を求めると  $a = 0.6 \times 10^{-8} (K^{-2})$ ,  
 $b = 0.001 \times 10^{-8} (K^{-4})$  になる。これを使っ  
て  $\alpha_{\text{non mag}}$  を求めることによって, 45 K 以上  
の高温では

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{mag}} &= \alpha - \alpha_{\text{non mag}} \\ &= (22 \pm 2) \times 10^{-8} K^{-1}\end{aligned}$$

となることがわかった。(図 35 を参照のこと。)  
一方実験データを用いて (11-20) 式  
より  $\alpha$  を求めると  $\alpha = +19 \times 10^{-8} (K^{-1})$  と  
なり理論値とよく一致することがわかる。こ  
れにより常磁性状態では熱膨張への磁氣的な  
寄与はすべて正であることがわかった。よっ  
てウォルファースの理論は, この場合あてはま  
らないということが実験的に明らかになった。

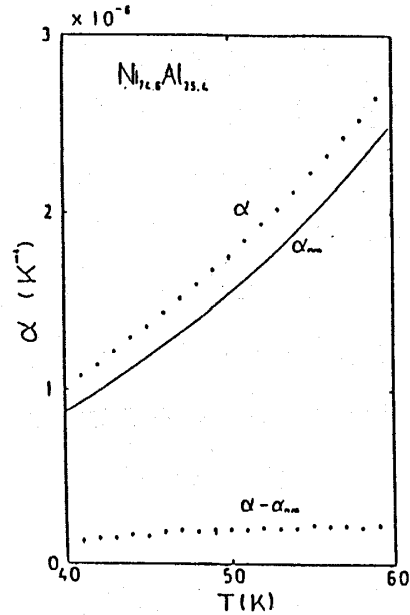
さらに,  $T_c$  の圧力  $P$  によるずれ,  $dT_c/dP$   
の式も SCR 理論およびストナー・ウォルファース理論によって求めることができる。こ  
こで得られた磁化および磁歪の実験結果を用いて  $dT_c/dP$  の値を求めてみると, SCR 理論によ  
る理論式のほうが Buis 達の実験値と極めてよく一致した結果を与える。また,  $dT_c/dP$  の  $T_c$   
依存性も SCR 理論によりよく説明できる。

## § 12 キュリー温度 $T_c$ の Ni 濃度依存性

次に, SCR 理論では説明できないといわれてきたもう  
一つの実験について述べる。その実験は図 36 を見ればわ  
かるように, キュリー温度  $T_c$  の Ni 濃度依存性に関するも  
ので, 図より明らかに次の式が成り立つ:

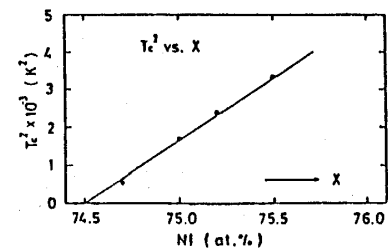
$$T_c \propto (x - x_c)^{1/2} \quad (11-21)$$

ただし, この図では  $x_c = 74.5\%$  である。この式はまさに  
ストナー理論の結果そのものであり, ストナー理論の  
支えとなっている実験の一つである。これに対し, SCR 理論では,



Ni<sub>74.6</sub>Al<sub>25.4</sub>合金における  $\alpha$ ,  $\alpha_m$ ,  $\alpha - \alpha_{nm}$  の温度  
依存性。測定温度範囲は 40 ~ 60 K。  $\alpha$  は実験値。  
 $\alpha_{nm}$  は  $a$ ,  $b$  を用いた計算値。  $a$ ,  $b$  の値は Fig. 51  
で  $d\alpha/dT$  の式より決めた。

図 35



キュリー温度  $T_c$  の Ni-濃度依存性。  
 $T_c^2 \propto x$ 。

図 36

$$T_c \propto \left( \frac{\alpha - 1}{\Gamma_1} \right)^{3/4} . \quad (11-22)$$

ただし  $\alpha = IN(\epsilon_F)$ ,  $\Gamma_1$  はパラメタである。実は、この式は  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  や  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Al}$  合金系においては、 $\Gamma_1 = \text{定数}$  という条件下で成り立っている。そこで図 36 の実験のような  $\text{Ni}_3\text{Al}$  については、Ni 濃度  $x$  につれて、パラメタ  $\Gamma_1$  も変化している必要があるのではないかとと思われる。さて、

$$M(0, T)^2 \propto \frac{\Gamma_1}{R} (T_c^{4/3} - T^{4/3}) \quad (11-23)$$

である。ただし、

$$R = \frac{N'(\epsilon_F)^2}{N(\epsilon_F)^4} - \frac{N''(\epsilon_F)}{3N(\epsilon_F)^3} . \quad (11-24)$$

これに対して図 37 のような次式が成り立つ実験がある。

$$M(0, T)^2 = \xi (T_c^{4/3} - T^{4/3}) . \quad (11-25)$$

これらより、 $\xi$  と  $\frac{\Gamma_1}{R}$  を比べることによって、 $\Gamma$  の  $x$  依存性を見ることができて

$$M(0, 0) \propto \left( \frac{\alpha_0 - 1}{R'} \right)^{1/2} . \quad (11-26)$$

ただし

$$R' = \frac{N'(\epsilon_F^0)^2}{N(\epsilon_F^0)^4} - \frac{N''(\epsilon_F^0)}{3N(\epsilon_F^0)^3} . \quad (11-27)$$

ここで  $\epsilon_F^0$  とあるのは、 $T=0$  における値を表す。(11-22) 式より

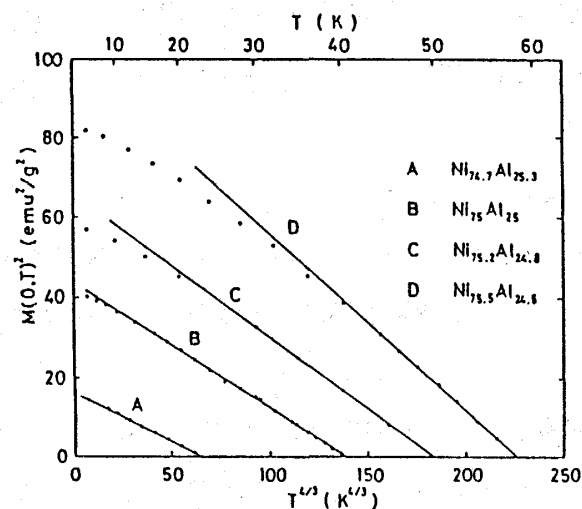


図 37  $\text{Ni}_3\text{Al}$  系における自発磁化の 2 乗の温度依存性。  
 $M(0, T)^2 : T^{4/3}$  プロット。

図 37

$$T_c \propto \left( \frac{R}{\Gamma_1} \frac{\alpha-1}{R} \right)^{3/4}$$

である。ここで、 $(\alpha-1)/R$ を厳密には正しくない  
のであるが $(\alpha_0-1)/R'$ でおきかえると、 $\Gamma_1/R$ と $\xi$   
とを比べることによって

$$T_c^{4/3} \xi = KM(0,0)^2.$$

ただし $K$ はある定数である。実験結果は、図38のよ  
うになり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 系でよく成り立っている。これに  
より、SCR理論を直接証明したことにはならない  
かもしれないけれども、少なくともSCR理論は、お  
かしくはないことがわかる。

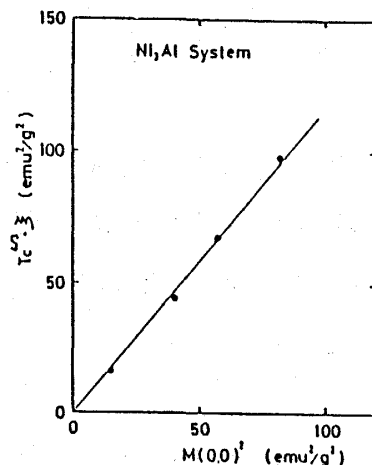
### まとめ

以上により、SCR理論は弱い強磁性の極限では、ストーナー理論、ハートリー・フォック近  
似を一步越えた理論であって解決の道を与えたことは、確かであると思われる。

### 文 献

総合報告のみをあげておく、個々の文献はそれらを参照されたい。

- 1) 守谷亨：金属強磁性と電子相関，「固体物理——その発展と現状の焦点」芳田奎編，岩波書店（1976），第4章．
- 2) 守谷亨：日本物理学会誌34（1979）473．
- 3) 守谷亨：固体物理15（1980）343．
- 4) 守谷亨：金属強磁性理論——その発展と現状，「磁性理論の進歩」，守谷亨，金森順次郎共編，裳華房（1983），2．
- 5) 安岡弘志：遍歴電子磁性体——核磁気共鳴でながめたスピンのゆらぎ，「物理学最前線8」大槻義彦編，共立出版（1984），第2章．
- 6) 益田義賀：核磁気共鳴の基礎，丸善（1985）第8章．
- 7) T. Moriya：J. Mag. Mag. Mat. 14（1979）1．
- 8) T. Moriya：Spin Fluctuations and a Unified Picture of Magnetism in "Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band System"，T.Moriya ed. Spring-



$\text{Ni}_3\text{Al}$ 系における $M(0,T)^2:T^{4/3}$ プロットにおける $T^{4/3}$ 項の係数を $\xi$ としたときの $T_c^{4/3}\xi:M(0,0)^2$ プロット。

図 38

er-Verlag (1981) .

9) Y. Masuda : J. Mag. Mag. Mat. **31-34** (1983) 259 .

本講義で述べた実験は、ほぼ本総合講演に含まれている。磁気体積効果については、

K. Suzuki and Y. Masuda : J. Phys. Soc. Japan **54** (1985) 326 ; *ibid* **54** (1985) 630 .

を見られたい。